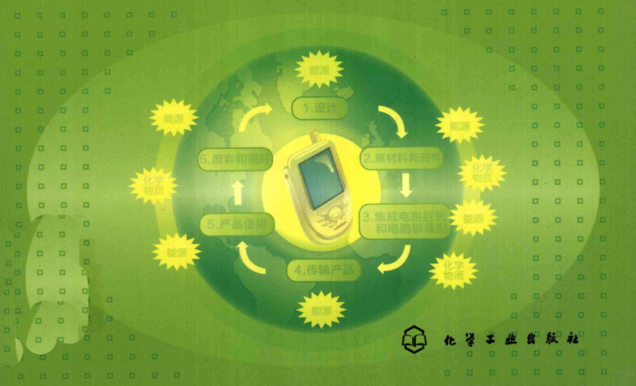
高桂兰　谢华清　编

电子工业毒害物质检测及防治

HAZARDOUS SUBSTANCES IN ELECTRONIC INDUSTRY & THEIR DETECTIONS AND PREVENTIONS



电子工业毒害物质检测及防治

HAZARDOUS SUBSTANCES IN ELECTRONIC INDUSTRY & THEIR DETECTIONS AND PREVENTIONS



定价：39.00元



销售分类建议：化学

电子工业毒害物质检测及防治

HAZARDOUS SUBSTANCES IN ELECTRONIC INDUSTRY & THEIR DETECTIONS AND PREVENTIONS

化学工业出版社
·北京·

本书注重阐述了电子工业及产品带来的环境问题，电子产品的主要生产工艺，在生产过程中产生和涉及的有毒有害物质，以及这些有毒有害物质的分析检测技术及方法，电子产品绿色设计与制造。本书适合相关专业大专院校师生、科研人员及管理人员参考使用。

图书在版编目（CIP）数据

电子工业毒害物质检测及防治/高桂兰，谢华清编．北京：化学工业出版社，2011.10
ISBN 978-7-122-12253-7

Ⅰ．电…　Ⅱ．①高…　②谢…　Ⅲ．①电子工业-有害物质-检测②电子工业-有害物质-防治　Ⅳ．X76

中国版本图书馆CIP数据核字（2011）第182687号

责任编辑：曾照华　　　文字编辑：冯国庆
责任校对：洪雅姝　　　装帧设计：刘丽华

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号　邮政编码100011）
印　　刷：北京永鑫印刷有限责任公司
装　　订：三河市万龙印装有限公司
710mm×1000mm　1/16　印张11¾　字数237千字　2012年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）　售后服务：010-64518899
网　　址：http://www.cip.com.cn
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定　　价：39.00元　

前言

FOREWORD

随着时代的进步和电子科学技术的发展，电子产品已广泛应用于国防、科技、国民经济的各个领域以及社会生活的各个方面，而且已经成为现代信息社会的重要标志，电子工业已经成为国民经济的基础性、支柱性和先导性产业。近几十年来，全球电子电器工业技术更新速度越来越快，电子产品升级换代周期不断缩短。电子工业生产过程中大量使用品种繁多的有机和无机物，其中有许多有毒有害物，对环境危害较为严重。如不加以控制，将会产生较大的环境污染。目前的电子电器产品中含有大量的重金属，如汞、镉、铅、六价铬等，此外电子电器产品还使用含有多溴联苯（PBB）、多溴联苯醚（PBDE）阻燃剂的阻燃塑料，因此，如果对报废电子电器产品不进行恰当的处理将会造成严重的环境污染。有效地控制污染源及治理排放成为电子工业发展的关键。

鉴于此，欧盟经过近10年的讨论磋商，于2003年2月13日正式颁布了《关于报废电子电器设备指令》（简称WEEE）及《关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》（简称RoHS）两指令。欧盟希望通过制定WEEE及RoHS这两个环保法规来减少报废电子电器产品对生态环境的污染，保障欧盟电子电器工业的可持续发展。

电子电气产品内几乎所有的有毒有害物质都是在生产阶段为达到一定目的而被添加进去的。电子工业中使用这些有毒有害物质过程中，一方面会对环境造成影响和压力；另一方面，电子生产涉及的工艺，如印制线路板制造、焊接、电镀、清洗等，均会产生污染物。因此，明晰电子工业产生的相关的有毒有害物质，对于技术创新，开展绿色制造，提升产业竞争力，具有重要的意义。

我国是一个电子电器产品出口大国，随着我国出口产品结构的不断优化，家电产品在我国对外出口产品中所占比例会越来越大。从长期来看，WEEE及RoHS指令将对我国家电产品向欧盟的出口带来巨大影响。为了减轻欧盟指令对我国电子电器行业的冲击，需要对指令进行认真分析，对电子电器产品的零部件材料及其组成物质进行分析研究，以识别出含有RoHS指令限制使用的六种有毒有害物质（铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯以及多溴联苯醚）的材料及其零部件。从而为企业应对欧盟的两个指令提供有力的支持，加快有毒有害物质替代技术的研究，加快

产品技术的更新，生产符合 WEEE 和 RoHS 指令要求的电子电器产品。从而增强我国产品在欧盟市场上的竞争能力，开发新的市场，实现电子电器行业的持续发展。

本书分为 6 章，由上海第二工业大学城市建设与环境工程学院高桂兰和谢华清两位老师共同编写。其中高桂兰编写了第 2 章、第 3 章，谢华清编写了第 1 章、第 4 章～6 章由高桂兰和谢华清共同编写。全书由高桂兰负责统稿。

本书是在过去几年编者在编制国家环境保护标准《电子工业污染物排放标准　电子专用材料》和讲授《电子产品和电子工业中有毒有害物质》讲义的基础上整理补充而成，希望为学生和相关读者提供一本感兴趣的读物。书中大量引用了电子信息领域众多学者的卓越工作，在此谨向本书直接或间接引用的著作的作者们表示衷心的感谢。编者在编写本书过程中得到了环境保护部“电子工业污染物排放标准　电子专用材料”、上海市重点学科“电子废弃物资源化及环境功能材料”、上海市教委重点学科“电子产品与环境工程”以及上海地方本科院校“十二五”内涵建设项目重点专业“环保设备”等建设项目的支持，编者所在单位上海第二工业大学的领导和同事们给予了热情的鼓励和支持，在此一并表示感谢。

编者试图通过本书向读者介绍电子工业中毒害物质及其检测和防治方法，由于水平有限，不足之处在所难免，希望广大读者给予批评指正。

编者

2011 年 8 月于上海

目录

CONTENTS

第1章 绪论

1.1 电子产品分类

1.1.1 电子产品的定义

随着时代的进步和电子科学技术的发展，电子产品已广泛应用于国防、科技、国民经济的各个领域以及社会生活的各个方面，而且已经成为现代信息社会的重要标志。

根据欧盟《关于废弃电气电子设备指令》（WEEE 指令）、《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质指令》（RoHS 指令）和我国《电子信息产品污染控制管理办法》对电子产品的定义，电气电子设备（electric and electronic equipment，EEE）是指采用电子技术制造的依靠电流或电磁场才能正常工作的设备，以及可以产生、传输和测量电流及电磁场的设备，这些设备的设计电压分别是交流电不超过1000V、直流电不超过1500V。

1.1.2 电子电器设备的分类

欧盟《关于废弃电气电子设备指令》、《关于在电气电子设备中限制使用某些有害物质指令》和我国《电子信息产品污染控制管理办法》都把电子产品分为十大类，具体归纳如下。

（1）家用电器产品

指电视机，摄录像机、收录放机，家用音响设备，电冰箱、冷柜及其他用于食物保存的制冷设备，洗衣机，衣服烘干机，洗碗机，电炉、电磁炉、电热盘、微波炉等用于烹调和食物加工的电子设备，电暖器及其他大型的可以加热房间、床、坐

具的设备，电风扇、空调机、排油烟机等吹风、排风和空调设备，吸尘器及其他小型家用清扫设备，缝纫、针织、编织和其他纺织品加工设备，熨斗及其他熨平、整平和衣物护理用品，煎锅，烤面包机、研磨机、咖啡机、搅拌机、豆浆机等小型食品加工机和开启或密封容器或包裹的设备，电动刀具，理发、吹发风机、电动牙刷、电动剃须刀、按摩器具及其他身体护理和按摩器具，电子钟表及其他用来测量、指示或记录时间的器具，电子秤等家用电子电器及主要配套件。

(2) 计算机行业产品

指大、中、小、微型计算机，学习机、电子记事本、电子词典等信息终端机，计算机网络设备，终端显示设备，绘图仪、扫描仪、鼠标、键盘、磁卡读写器、数码照相机等输入设备，打印机、复印机、语音和图形图像输出设备，软盘、硬盘(包括移动硬盘、U盘)、光盘等外存储设备，电子计算机配套产品及耗材。

(3) 信息技术和电信设备

指集中数据处理、通信发射机、通信接收机、用户接入设备、交换机等大型机、小型机，电台、传真机、电话机、应答系统、传真机、电动和电子打字机等通信终端设备及通信配套产品，移动电话、车载电话、对讲机、无线寻呼机等移动通信设备，移动通信系统设备，其他以电子方式进行信息收集、储存、处理、演示或通信的产品和设备、用户终端和系统，其他通过电信传输声音、图像或其他信息的产品或设备。

(4) 广播电视行业电子视听产品

指收音机，电视机，摄影机、录像机、高保真录音机、扩音器、乐器等不以电信形式进行声音和图像的录制或复制的产品或设备，广播电视发射机，网络传输设备及话筒、天线等配件。

(5) 照明设备

指家用荧光灯之外的荧光灯、直线式荧光灯管、紧凑型荧光灯管、高亮度放电灯泡，包括高压钠灯和金属卤化物灯、低压钠灯、除白炽灯以外的其他照明或用于发射或控制灯光的设备。

(6) 电子电工工具产品

指电钻、电锯等对木材、金属和其他材料进行切割、剪切、钻孔、打磨、打洞、折叠、弯曲或者类似加工的电动设备，用于铆接、打钉或者拧紧或去除铆钉、螺丝或类似用途的工具，用于焊接、封装或者类似用途的电子装联设备，液体或气体物质的喷雾、喷涂、分散设备或其他方式的处理设备，割草或者其他园林活动的工具，以及电子工业专用设备。

(7) 电子元器件产品

指电容器、电阻、电位器、连接器（包括开关、插座)、继电器、滤波器、电感、变压器等电子元件，光敏、电敏、气敏等敏感元件，传声器、扬声器、耳机等电子组件，印制电路板，电子管、显像管及配件等电子器件，二极管、三极管、传感器等半导体器件，集成电路，电机，电线电缆，光纤光缆，电池等。

(8) 医疗电器设备

指心、脑等各科医用电子仪器设备，心电、心理示波及记录仪器，诊断、分析、测量仪器，及其他检查、预防、监视、处理、减轻疾病、创伤或者残疾的设备。

(9) 电子测量和监控仪器

指频率、电压、元器件参数、声学等的电子测量仪器，稳压电源，记录显示仪，烟雾探测器、自动调温器等家庭或者试验室及工业用调节、监测和控制仪器。

(10) 电子计算机应用产品

指个人计算设备、袖珍和台式计算器及其他以电子方式进行信息收集、储存、处理、演示或通信的产品与设备，电动玩具，用于自行车、跑步或者划船等休闲运动的带有电子电气组件的设备，自动柜员机（ATM）、自动售货机等能够自动交出产品的所有装置、点钞机、出租汽车计价器、加油机计控器、电子游戏机等商业电子应用产品。

1.2 电子工业的发展

电子工业是研制和生产电子设备及各种电子元件、器件、仪器、仪表的工业。电子技术始于通信技术，即电报和电话的发明与使用。电子工业是19世纪末、20世纪初开始发展起来的新兴工业，20世纪发展迅速，应用广泛，成为近代工业发展的一个重要标志。迄今为止，电子工业大致经历了五个发展阶段。

第一代：电子管——底座框架式时代（1946～1957年）

第一代电子产品的基本电子元件是电子管、大型电阻电容，手动调谐机构，体积大、重量重、耗电多、寿命短，主要局限于生产一些简单的电子产品。

第二代：晶体管——通孔插装（THT）时代（1958～1970年）

1948年，美国贝尔实验室诞生了世界上第一个晶体管，10年后晶体管以小巧、轻便、省电、寿命长等特点，很快地被各国应用起来，在很大范围内取代了电子管，大大推动了电子技术的发展。第二代电子产品进一步复杂化，体积缩小，价格降低，耗电少，使用方便，可靠性高。

第三代：集成电路——通孔插装时代（1971～1980年）

由于高速电子计算机、航空航天、军事的迅速发展，迫切要求电子设备必须轻巧、可靠，然而应用晶体管组装的电子设备在重量、体积、可靠性等方面已经远远满足不了需要，在第二代电子管曾遇到的来自应用方面的挑战又呈现在晶体管面前。新的现实促使科学家寻找新的解决办法，1958年世界上出现了第一块集成电路，它把几十、上百个电子元件集成在一块几平方毫米的硅芯片上。第三代电子产品是以中小规模集成电路为核心。由于采用了集成电路，电子产品各方面的性能都有了极大提高：体积小，成本低，功能增强，可靠性大大提高。

第四代：大规模集成电路——表面安装（SMT）时代（1981 年～现在）

随着集成了上千甚至上万个电子元件的大规模集成电路和超大规模集成电路的出现，集成度大大提高。在电子产品中为提高可靠性、降低能耗和成本，大量采用集成电路及高密度印制电路板，使第四代电子产品向小型化发展。

第五代：超大规模集成电路——多层复合贴装（MPT）时代

集成电路发展到超大规模，从而使电子产品向着更小型化、高效能低消耗、高精度、高可靠性、智能化和多功能的方向发展。

经过几十年的发展，电子工业已经成为世界经济最重要的支柱性产业。自 1998 年以来，电子工业全球市场份额已经超过 1 万亿美元。据统计，2008 年世界电子工业产值大约为 1.49 万亿美元。

我国的电子工业从建国之初仅有几家无线电修理厂，发展到今天，形成了门类齐全的电子工业体系。以信息技术为核心的电子工业已经成为国民经济的基础性、支柱性和先导性产业，在推进经济结构调整、改造和提升传统产业、改善人们生活质量等方面发挥了重要的作用。中国已经成为世界电子工业的制造加工厂。电子工业自 1999 年开始稳居全国工业第一位，到 2003 年已跃居世界第二位（仅次于美国），成为全球电子信息产业大国，主要电子信息产品产销量居世界前列。2010 年，我国规模以上电子信息产业销售收入 7.8 万亿元，同比增长 29.5%；工业增加值增长 16.9%，比上年加快 11.6 个百分点；实现销售产值 63395 亿元，同比增长 25.5%。2010 年，电子信息制造业增加值、利润、投资增速分别高于工业平均水平 1.2、4.3、21.7 个百分点。规模以上电子信息制造业收入、从业人员占全国工业比重达 9.1%、9.7%，电子信息产品出口占全国出口的比重达 37.5%，国民经济支柱性产业地位日趋突出，有力地支撑信息化发展。2010 年，规模以上电子信息制造业从业人员 880 万人，比上年新增 102 万人，占全国城镇新增就业人口的 1/10。

1.3 电子工业及产品的环境问题

电子技术提高了地球上人类的生活质量，但电子产品生产和废弃物的处置影响着地球上大气-陆地-海洋系统的平衡，其对环境的影响严重威胁着地球上生命的质量和生存。在 20 世纪，主要的环境污染来自于汽车工业、钢铁工业以及煤炭发电等，在人们的观念中，电子工业是一个能耗低、污染少的行业。以高科技产业的代表——半导体行业为例，半导体制造厂似乎比任何其他产业的制造厂都干净。在半导体制造厂里，每立方米所含的灰尘不会超过几个粒子，这主要是为了防止灰尘集聚太多而阻断微线路。工人们都是全副武装，不会让半根头发和半点儿脱落的皮肤污染生产环境。而且生产用水也要经过重重过滤，远比多数人所喝的饮用水干净。但这种表面上的洁净，并不能掩盖半导体工业存在的严重环境污染问题。由于人们

对环境保护方面越来越关心，在电子制造方面深入的调查揭示出电子制造业污染环境的这一方面。实际上，一个半导体制造厂就是一个巨大的化工厂。砷和磷等毒性很大的元素被大量用于改造半导体材料的电学特性。易挥发的有机溶剂被喷洒在硅晶片上，以消除它们刻蚀时所产生的废物。在半导体制造的前工艺（晶片制造过程）中，三氯乙烯的年使用量在有机溶剂中名列前茅。根据美国联邦环保局的评价，三氯乙烯对人体有可能致癌。

微电子产品对环境的影响，除了包括使用含铅焊料以外，以下方面也很严重，包括在印制线路板和面阵列封装衬底上使用溴和含锑阻燃剂的影响。这些阻燃剂是以溴和氧化锑的结合来实现的。卤族元素，包括溴，阻燃效果很弱，而氧化锑本身并不是阻燃剂。然而，在两者结合后，就可以达到非常强的阻燃效果。这种结合体对火焰的阻燃效果有两种，在燃烧时，氧化锑增加了碳元素的形成，而这可以反过来减少挥发性气体的形成。同时，开始燃烧产生的热量增强了有机化合物和锑的联系，可以产生更稳定的热成型聚合体。另外，在温度超过315℃时，溴形成氢溴酸，它可以与氧化锑反应形成三溴化合物和溴氧化物，可以起到捕获自由基的作用，从而阻止燃烧或高温分解。

目前关注的是溴-锑阻燃剂最终将转化成什么样的物质。根据欧盟（EU）《关于废弃电子电气产品的指令》（WEEE），当含有溴阻燃剂的电子产品回收时，它们会产生二氧（杂）芑和呋喃，其中二氧（杂）芑和呋喃基于共同的化学框架，在这个框架上1～8个氯原子可吸附在一系列不同的位置上，这种不同的结合将产生75种不同的二氧（杂）芑和135种不同的呋喃。

20世纪80年代中期，研究就表明在塑料回收的挤压过程中，会形成有毒的多溴化氧芴（PBDFs）和多溴化的二苯化物（PBDDs)。也有证据表明，多溴化的联苯基成分（PBDEs）会对内分泌起到破坏作用，而且在从事回收工作的工人血液里发现了高浓度的PBDEs，更有甚者，在北极的海豹体内发现了多溴化联苯(PBBs)，这表明PBB制造和垃圾倾倒已经污染了宽广的地域，一旦PBBs释放到环境中，它们将到达血液环节。

在封装方面，一些有质量保证的供应商可以生产出不含卤化物或锑的衬底，这样就不会受到欧洲相关协会要求的影响。而对于整个系统来讲，目前还不清楚是否能够很容易地将溴和锑用其他物质替代。

随着我国电子信息产业规模的扩大，现在电子工业对资源需求相当可观，由此产生的环境污染问题加剧，产业发展面临的资源约束和环境污染问题已不容忽视。从资源约束看，我国水资源、电力以及人力资源短缺问题已经成为影响当前我国电子工业可持续发展的重要因素。电子工业的环境污染问题可以分为两大类：一是电子产品生产过程对环境和工人健康的危害，通常也称为“高技术污染”；二是废弃的电子产品中包含的有毒或者对环境有害的成分对环境和人体健康的影响，也就是“电子垃圾”问题。这两类环境问题已经成为世界各国电子信息产业发展面临的共同难题，也是我国电子信息产业实现可持续发展必须面对和加以解决的问题。电子

信息产业的可持续发展必须建立在资源与环境的可持续发展的基础上。为实现这一目标，应该改变观念，充分认识到我国电子信息产业发展同样存在短缺资源的限制，认识到电子信息产业发展的环境成本；要通过制度变革推动技术创新，提高资源利用效率，降低有害物质的使用与排放，以缓解电子信息产业发展的资源与环境问题；要运用循环经济的思路，以产业化的方法解决电子垃圾问题。

如图 1-1 所示为电子产品从设计、生产、使用到废弃整个周期中的 6 个方面，它们分别是：

① 电子、机械和化学设计；

② 原材料、集成电路（IC）和钝化成分的生产、有机电路板的制作，其中包含了一系列的化学反应；

③ 用一系列有害物质对元器件进行封装；

④ 最终产品送到使用者手中；

⑤ 电子产品的使用和消耗；

⑥ 产品的废弃和回收。

从环境保护的观点出发，以上各项可以分为几类，下面进行详细讨论。

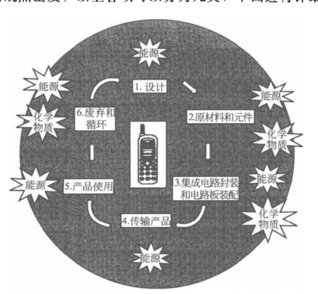


图 1-1 电子产品生命周期以及环境问题

1.3.1 环境问题

全球变暖是目前最重要的环境问题。全球变暖是由于多余排放的气体，如 CO_2、CH_4、N_2O 和氟里昂等造成的，而这些气体主要是从人类的活动中排放的，例如燃烧化石类燃料产生能量，这些气体充当了一个阻挡层，阻挡了地表上的热量向宇宙扩散，从而导致地球上温度升高。实际上，这些气体和臭氧层也需要适量地存在，可以有效地屏蔽从太阳来的有害的辐射。否则，大气层将不能保证从太阳来

的辐射热量进出地球，地球将变成寒冷的、没有空气的星球。月亮吸收太阳的能量是地球的 4 倍，但是月球表面的平均温度比地球表面低，这就是由于月球表面没有大气层的原因。根据美国政府气候变化座谈小组（IPCC）的报告，2100 年 CO_2 的浓度将是 1990 年的 2 倍，如图 1-2 所示，这将导致温度升高 2℃，海平面升高 50cm。人们相信，将有 10 亿人居住的地方被水淹没，而且还有食物短缺、气候异常等现象出现，而这一切都是由于 CO_2 浓度升高引起的。为了防止这种情况发生，1994 年提出了关于降低暖气排放的条约，对限制气体减排进行规定。

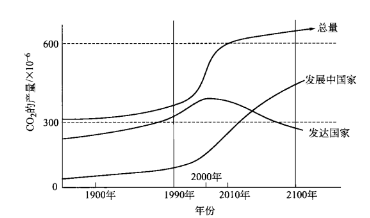


图 1-2 发展中国家和发达国家 CO_2 的产量
根据美国政府气候变化座谈小组（IPCC）的报告

氟里昂气体在同温层内的分解将产生氯原子，这些原子破坏臭氧层，从而导致臭氧洞出现。臭氧洞一年比一年大，阳光中的紫外线将直接照到地面，对人类的健康和生态系统产生负面影响。

pH 值在 5.6 以下的雨称为酸雨。燃料燃烧时产生的气体包括二氧化硫（SO_2）和二氧化氮（NO_2），它们将使雨变酸。土壤、江河、湖泊、沼泽地等的酸化，严重破坏了森林和生态系统。

由于烧毁森林获得耕地、砍树做木材以及酸雨的原因，热带雨林的面积在持续性降低，据估计，每年有 1700 万公顷的雨林从地球表面消失，由于热带雨林面积的减少，从大气中吸收 CO_2 的能力在下降，加速了全球变暖的进程。由于干旱、过度开垦和使用杀虫剂，平均来说，每年世界范围内沙漠化面积将增加 600 万公顷。这一变化影响了世界粮食的产量，使气候发生了变化。

将有害的工业垃圾丢弃在土壤或海洋里会引起污染，典型的有害物质包括重金属和塑料制品。例如，在 2001 年，美国每一天产生的垃圾大约在 6500 万吨。按全世界范围来估算，丢弃到土地的垃圾的数量是一个天文数字。当把有害的工业垃圾烧毁时，所产生的有毒气体也是一种污染。

工业发达的国家常常对工业垃圾的处置有着严格的调整，因而处理成本较高。因此，有害的工业垃圾就从处理成本高的城市转移到了处理成本较低的农村。一些

农村更容易受到环境的破坏，这是由于当地法律比较宽松以及经济不发达，垃圾未被处理造成的。为了控制有害工业垃圾的侵害，于 1989 年采纳了巴塞尔协议。

随着当今电子和电信工业的高速发展，电离辐射和电磁辐射对环境的污染已成为严重的社会问题，人们不可避免地接受着不同来源的辐射的危害，而且接受辐射的剂量越来越大，发病率也越来越高。临床上辐射反应主要指电离辐射所引起的人体一般功能障碍，常见的有神经系统、内分泌系统、造血系统、生殖系统等功能的减退，因而辐射反应可引起虚损之症，其早期阶段可出现神疲乏力、少气懒言、自汗，或感心悸胸闷、健忘失眠、多梦；可出现头晕目眩、腰膝酸软、遗精遗尿等症状。

应该指出的是，前面所提出的环境问题，彼此不是孤立的。正好相反，如图 1-3 所示，它们之间是相互影响的。另外，人类人口数量将从 2000 年的 60 亿增加到 2050 年的 120 亿，所以环境问题是当今人类面临的最重要的问题。

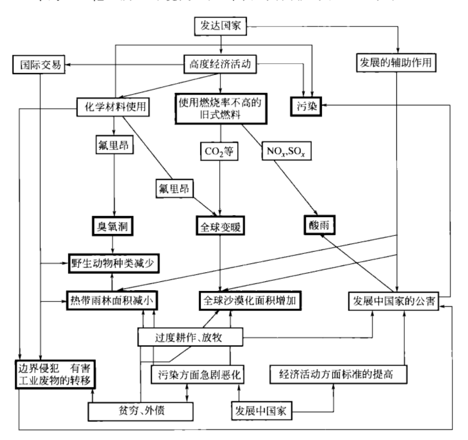


图 1-3　在不同环境保护方面问题的共同关系

1.3.2　能源问题

在电子产品制造和产品、系统的使用中，用得最多的能源种类是电能，世界上大约一半电能来自于化石类燃料的燃烧，另外一半电能来自于核能和水力发电。世

界上所需求的基本能源的 90%以上来自于化石类燃料（如煤、油、气等）。核能和水力发电虽然存在问题，但对环境的影响要小于化石类燃料燃烧发电。

矿物是当今高度工业化社会里人类非常珍贵的资源，矿物质是在地球存在后经过漫长的 460 亿年过程中形成的，所以可利用的数量非常有限。然而，人类在不断地使用这些资源，尤其是在工业革命以来，如果人类继续按目前的速度使用这些资源的话，矿物质将在 100 年内被耗尽，见表 1-1。

表 1-1　主要资源的消耗趋势

主要资源	总数量	剩余量	能够维持的时间/年
原油/万亿桶	2	0.9	45
天然气/万亿立方米	200	100	56
煤炭/万亿吨	10	1	300
铀/万吨	—	436	72
银/t	28	1.5	19
金/t	4.2	0.18	23
钛/万吨	17300	645	27
铜/万吨	35200	900	39
镍/万吨	49000	87	36

化石类能量的消耗可能会带来严重的环境影响，一个直接的方面是化石类原料的耗尽；另外一个方面是会产生较高浓度的污染气体，如 CO_2、NO_2、SO_2。正如前面所说，这些气体将会导致全球变暖和酸雨。NO_2 和不同碳氢产物也是地表级臭氧的重要来源，而它将破坏农业产量，影响身体健康。

一般有两种方法可以控制能源的消耗：一方面是使用者可以选择更好的能量产生方法或更好的燃烧质量；另一方面，在设计系统时，使系统以更有效的形式消耗能源，从而降低能量的消耗。例如，电子产品长时间插电待用，而不是真正在使用时，降低交/直流设备的能量损耗是非常重要的。在长期操作中，以待功形式消耗的电能要高于实际使用形式。在系统不使用时关断，则实际使用的能量大大降低。例如，对一个移动电话充电时，充电器一直使用肯定比只在通话时通电使用耗能要高得多，据估计，一年的耗电量将高出 20 倍以上。为了避免这种能量消耗，一种办法是设计一种灵巧的充电器件，可以在不通话时自动关断。

大部分系统操作都由软件控制，因此，软件设计在降低能耗、保护环境方面起着非常重要的作用。美国一家超前的航空公司新推出一个日光系统，在设计和制造面积上花样翻新，已被证明能够利用 90%以上的太阳能。这个事例说明存在着其他可利用的能源。常规的可替换能源，如风能和太阳能，在许多热带发展中国家作为一种家庭能源得到广泛的应用。在美国加州，所用能源的 9%是重新利用的能源。在能源方面，世界发展最快的技术是风能和光生伏特太阳能电池。

1.3.3 产品中的毒害物质

如图 1-4 所示为电子产品生产时最常用的过程，从一块集成电路开始，直到最终产品，如 PC 机或蜂窝电话。环境方面考虑的相关材料和可能的解决方案也列出以供参考。

工艺流程	与环境相关的问题	可能的解决方案
硅片和集成电路	• 溶液 • 化学试剂	• 使用无毒的溶液和化学试剂
集成电路封装和装配	• 铅(焊料) • 清洁焊剂	• 无铅焊料 • 导电胶 • 减少焊料的使用
分离元件 IC封装 PCB 系统级电路板装配	• 含铅的焊料 • 清洁焊剂 • PCB中卤素为阻燃剂 • 在装配中溶剂溢出	• 无铅焊料 • 导电胶 • 不含卤素的阻燃剂 • 无需溶剂的PWB工艺
电池 系统级装配	• 电池中的镉 • 家居中使用卤素阻燃剂	• 使用不含卤素的阻燃剂

图 1-4　环境问题和潜在的解决方案

（1）铅（Pb）　铅主要用在焊料合金中，用在元件与印刷电路板的连接、元件表面处理、PCB 处理和铅电池中。由于其低成本、良好的焊接性能（例如可湿性、适当的熔化温度范围、高氧化电阻率和所要求的物理、力学、电学及冶金方面的性能），含铅焊料，尤其是锡-铅合金焊料，被广泛应用于电子制造工业中。然而，铅带来了严重的健康问题，包括不可恢复的脑损伤、血液形成系统被破坏，即使体内的铅含量很低时也有可能发生。由于现代技术和居住习惯所带来的人体内铅含量的升高可用下面数字的对比来理解：史前人类体内含铅 3×10^{-4}g，而现代美国人体内含铅 1500×10^{-4}g。铅主要是通过摄取的途径进入人体。虽然经过肾脏的排泄，但其可存在骨质里 3～5 年。最低的铅中毒标准是人体内含铅 6000×10^{-4}g。

（2）镉（Cd）　镉应用在镍-镉电池、化学表面处理、涂料颜料、塑胶中。镉是一种剧毒金属，可在人体内累积。

（3）卤化物　氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）反应性很强，在许多有毒化合物中都是主要成分。在元素周期表中，它们都属于卤族元素，是一种反应性能非常强的

主族元素。卤化物指的是包含一种或多种卤族元素的物质。在电子产品中，卤化物主要是用作阻燃剂。溴是用作阻燃剂的最常用的一种卤素。为了正确理解卤族元素的功能，必须理解聚合物燃烧的机理。聚合物燃烧的机理如下：

① 聚合物受热分解，导致碳氢化合物的产生；

② 碳氢化合物被氧化，转化成 OH ；

③ OH^- 重复 CO 的放热氧化，释放出很多热量。

如果在聚合物里存在卤素阻燃剂，则放出的热量导致卤化物分解，形成卤化气体（HX），它将限制住 OH^-，阻止 OH^- 的燃烧。

在电子工业中对阻燃剂的需求可追溯到 20 世纪 40 年代末和 50 年代，人们观察到高电压、电流和热量均可导致燃烧，溴阻燃剂广泛地应用在塑料框架、机架、电缆架和 PCB 板上。目前主要集中在 PCB 环氧树脂板中所使用的溴（图 1-5），限制了材料的自燃。

图 1-5　溴化的环氧树脂结构

溴材料的使用在 20 世纪 70 年代末期成为一个备受关注的问题，当时英国和德国有关的研究成果表明，在意外火灾中，死亡人数的 2/3 是由于有害气体引起而不是火直接烧死的。更进一步的研究表明，在特定的燃烧条件下（700～900℃），含溴的塑料会产生二苯化物和二苯呋喃（图 1-6），它们都是致癌物，比氰酸盐的毒性要高 10000 倍以上。

(a) 二苯化物　　(b) 二苯呋喃

图 1-6　二苯化物和二苯呋喃结构

上面的所讨论的问题产生了很多法律上的议案，但都没有成功，这是因为缺乏一个理想的、低成本的替换品。欧洲的 RoHS 指令提出在 2006 年之前，在消费类产品中不再使用溴。其他国家，包括德国，也已经确定了关于对含有溴阻燃剂电子产品的限制规定的法律。

1.3.4　在生产过程中使用的毒害物质

除了以上所讨论的几种物质外，还有其他几种在制造过程中使用的材料，但并

没有在最终的产品中表现出来。例如：

① 在PCB板制造工艺中使用的溶剂，如丁酮、二甲替甲酚胺等；

② 在焊料连接中为了焊剂处理清洁所使用的化学物质，如氟里昂；

③ 为制作印制电路而在腐蚀过程中使用的化学物质（如强酸、氧化剂等）；

④ 废水；

⑤ 在焊剂、焊胶等中使用的挥发性有机化合物（VOC）等。

已经提出了有关的规定限制用作清洁或腐蚀用化学成分的使用和处理。在现代PCB板的制造中，含有挥发性有机化合物和有机溶剂的废水如何处理仍然是一个问题。在工业中使用的溶剂被看作是有害的，会对环境产生污染，直接或间接导致以下问题：

① 对人体的毒害；

② 对同温层的臭氧层有破坏作用；

③ 臭味；

④ 全球变暖；

⑤ 光化学氧化而产生的酸雨。

废水是另外一种生态污染源。从PCB产业排出的水中含有金属（Cu、Sn、Pb、Fe、Ni等）、阴离子（氰化物、氟硼酸盐、硝酸盐、硫酸盐等）、溶解的固体和悬浮的固体等，pH值经常在6～9之间。生态污染可以通过制定有关法律来进行控制。然而，应当认识到，不是所有的事情都能够通过法律来控制的。在这样的环境下，首要的问题是保护健康，这一点是要达成共识的。

以PCB板制造中涉及的步骤和化学试剂为例，一块PCB板是复合材料，其中包括加固材料，如玻璃材料和环氧树脂等。环氧树脂在室温下是固体，这些树脂首先在溶剂中溶解，生成黏度合适的溶液，可以注入玻璃材料中。这些有毒的溶剂在使用后将会被蒸发到大气层中，并且在蒸发这些溶剂时也浪费了大量的热能。在干燥过程中，树脂部分反应，形成更高分子量，得到合适的熔化黏性。这些部分卷曲的材料称为预浸料坯，而对应的树脂的中间态称为B态树脂。在这个阶段，分子结构仍然是线型的，树脂通过加热被熔化。预浸料坯一层层堆积，以达到所要求的厚度，它们一般由铜箔在一面或双面覆盖住，在一定热量和压力下成型。在这个过程中，树脂熔化，堆积起来的各层和覆盖在上面的铜箔彼此紧密粘连，形成一个多层化的结构。最终的产品是由交叉互连反应引起的卷曲得到的，这种完全卷曲态称为C态树脂。

思考题

1. 至今电子工业经历了哪几个时代？
2. “电气电子设备”或“EEE”如何定义？
3. 如何理解电子工业及产品的环境问题？

第2章 电子产品生产工艺

2.1 概述

近年来随着信息时代的到来，电子科技迅猛发展，电子产品日新月异，越来越多地影响着人们的生活。我国的电子工业从建国之初仅有几家无线电修理厂，发展到今天，已经成为国民经济的重要产业。我国已经成为世界电子工业的制造加工厂。

与其他行业相比，电子产品生产工艺技术发展迅速，电子产品更新换代快，竞争激烈。经常有这样的情况发生：某项新的工艺方法还未能全面推广普及，就已经被更先进的技术所取代。只有不断使用新的工艺技术，寻找新的工艺材料，推出新的高水平、高性能的电子产品，才能使产品具有竞争力，企业具有生命力。

任何电子产品，从原材料进厂到成品出厂，生产工艺过程包括制作零件、元器件，零件、元器件经安装、焊接构成部件，再将不同部件通过铆装、螺装、粘接、插装、焊接等手段组装成整机，然后到整机调试、检验、包装、入库或出厂等多个环节。由于电子产品的复杂程度、设备场地条件、生产规模、技术力量及操作工人技术水平等情况的不同，生产的组织形式和工序也会根据实际情况有所变换，但产品生产的基本过程基本相同。本章重点介绍电子产品制造中涉及的印制线路板的生产工艺和封装工艺，以便在后续章节中介绍这些工艺工程中产生的毒害物质。而电子产品制造中涉及的其他工艺，将在后续章节中结合其产生的毒害物质进行介绍。

2.2 印制电路板生产工艺

2.2.1 印制电路板概述

(1) 印制电路板的定义

印制电路板（printed circuit board，PCB）是指按照预定设计，在绝缘基板的表面或其内部形成的连接导线、元器件以及两者之间的导电图形的成品板。把在绝缘基材上形成的导电图形的裸板，不包括元器件，叫做“印制线路板”（printed wiring board，PWB），用于元器件之间的连接。把装配上元器件的印制线路板称为“印制电路板”。由于习惯和其他方面的原因，并不严格区分印制电路板和印制线路板的概念，常将印制线路板称为印制电路板，亦称印制板。

印制板的基本结构主要由绝缘层（基材）、导体层（铜箔电路图形）和保护层（阻焊图形或覆盖膜）组成。

(2) 印制电路板在电子产品中的作用与地位

随着高度信息化时代的到来，电子元器件已进入高集成度、高可靠性的新阶段，安装电子元器件所必需的载体——印制线路板（PCB）已成为电子产品中不可缺少的重要组成部分。几乎所有的电子产品，无论是电子手表、电子玩具、计算器或家用电器，甚至大型计算机、通信基站、军用武器系统，只要有集成电路等电子元器件，为了它们之间的电气连接，都要使用印制电路板，在印制电路板上安装或者焊接电子元器件。印制电路板的设计和制造质量直接影响到整个电子产品的质量和成本，甚至导致商业竞争的成败。

印制电路板在电子产品中提供如下主要功能。

① 承载元器件的骨架——提供集成电路等各种元器件固定、组装和机械支撑的载体；

② 连通电信号的通道——实现集成电路等各种电子元器件之间的电气连接或电绝缘，把本来具有独立电气性能的基本单元连接为一个整体，使它成为具有特定功能的产品核心部件；

③ 为自动锡焊提供阻焊图形，为元器件安装、检查、维修提供识别字符和图形。

电子产品采用印制板后，大大缩小了互连导线的体积和重量。随着电子设备越来越复杂，PCB上面的线路与零件也越来越密集，印制板不断地向高精度、高密度、高可靠性和轻量、薄形方向发展。由于同类印制板的一致性，从而避免了人工接线的差错或短路，能严格地控制电参数的重现性，使采用标准化设计成为可能，有利于备件的互换和维护。并且电子产品采用印制板可实现电子元器件自动插装或贴装、自动焊锡、自动检测，有利于机械化、自动化生产，保证了电子设备的质量，提高了劳动生产率，降低了电子产品成本。这些优点使得印制板在未来电子产

品的发展过程中，仍然保持强大的生命力。但同时，印制电路在制造和使用过程中只能是分割成小块的平面，高密度印制电路有时维护较困难，无法修理。相信随着技术的发展，这些缺点也会逐渐改进。

(3) 印制电路的发展

“印制电路（printed circuit）”这个概念首先是由英国的 Eisler 博士在 1936 年提出，采用印刷后进行铜箔腐蚀的方法生产印制板，第一次用印制板制造出了收音机。印制电路技术从 20 世纪 40 年代开始确立，到了 20 世纪 50 年代开始广泛应用，经过 60 多年的应用，随着信息产业的发展而迅速发展。近几年内，世界印刷线路板工业的平均年增长率已达 8.7%，其中东南亚的一些国家和中国增长率高达 20%～30%。

印制电路板（PCB）技术发展的七十多年历程大致经历了六个阶段。

① PCB 诞生期：1936 年，制造出了收音机用印制板。

② PCB 试产期：20 世纪 50 年代。

电子管逐渐被晶体管取代，电子工业进入“晶体管时代”。印制板的制造方法是使用覆铜箔纸基酚醛树脂层压板（PP 基材），用化学药品溶解除去不需要的铜箔，留下的铜箔成为电路，称为“减成法工艺”。

③ PCB 实用期：20 世纪 60 年代［新材料覆铜箔玻璃布环氧树脂层压板（GE 基材）登场］。

④ PCB 跃进期：20 世纪 70 年代［多层印制板（MLB）登场，新安装方式登场］。

这个时期，大规模集成电路的出现，加速了 PCB 向多层化方向发展，同时实现高密度化、薄板化。体积小、功能多的电子计算机也相继问世。PCB 上元件安装方式开始了革命性变化，原来的插入式安装技术（TMT）改变为表面安装技术（SMT）。这时也开发出自动元件插入机，实现自动装配线。

⑤ MLB 跃进期：20 世纪 80 年代。

1980 年以后，随着超大规模集成电路的发展，PCB 高密度化明显提高，推动移动电话和运算次数达数亿次的巨型电子计算机的开发。现在，已有超过 100 层的高密度印制电路投入使用。

⑥ 迈向 21 世纪的助跑期：20 世纪 90 年代。

1998 年起积层法 MLB 进入实用期，产量急速增加，IC 元件封装形式进入面阵列端接型的球栅阵列（BGA）和芯片封装（CSP），走向小型化、超高密度化和轻量化。

我国从 20 世纪 50 年代中期开始研制单面印制电路板，20 世纪 60 年代开发出国产的覆铜箔板材料，能大规模生产单面印制板，小批量生产双面板，中国印制电路产业开始起步。进入 20 世纪 90 年代以后特别是 90 年代中后期以来，外资 PCB 制造企业进入中国，兴建许多大规模的印制板生产企业，印制电路产业在产量和技术上都强劲增长，年产量连续数年以 20%的速度递增，产业结构发生了巨大变化。

根据中国印制电路行业协会（CPCA）的统计资料，2007年中国PCB年产量达到近1.5亿平方米，产值达到155亿美元，中国印制电路板占全球比例已近30%；2008年全球印制电路板的销售额约为510亿美元，中国为171亿；2009年中国PCB产业销售额163.2亿美元，占全球PCB产业份额达36%。中国PCB产业经过高速发展，已经成为世界PCB年产量最高的国家（图2-1），相关企业主要集中在珠江三角洲、长江三角洲及环渤海地区。从各种民用电子产品到先进的人造卫星、航天飞机上所用的印制电路板，层数甚至高达72层的印制电路板，已经完全能够独立制造。

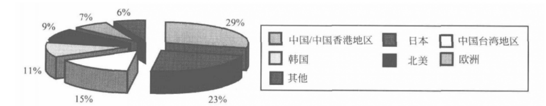
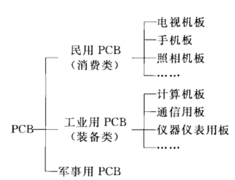


图2-1 2007年全球PCB产值分布图

(4) PCB的种类

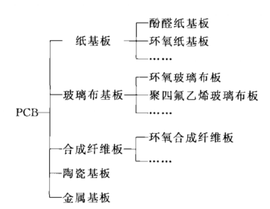
印制板的分类有多种方式，目前按习惯一般有三种分类方式：

① 以用途分类



凡有一种新的电子产品必有一种新的印制板产生。

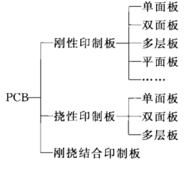
② 以材料分类



另外一些特种 PCB 则需要特种材料加工。

③ 以结构分类 印制板按照所用基材的性质是刚性还是挠性可分成为刚性印制板、挠性印制板和刚挠结合印制板，其中按照导体图形的层数又分单面、双面和多层印制板。导体图形的整个外表面与基材表面位于同一平面上的印制板，称为平面板。

刚性印制板具有一定的机械强度，用它组装成的部件具有一定的抗弯能力，在使用时处于平展状态。一般电子设备中使用的都是刚性印制板；挠性印制板是以软层状塑料或其他软质绝缘材料为基材而制成的，在使用时可以根据安装要求弯曲、伸缩和扭转，甚至可以折叠，一般用于需要动态连接的特殊场合，如：某些数字万用表的显示屏是可以旋转的，其内部往往采用挠性印制板。



以用途分类很难反映出印制板的性能特点，况且目前很多电子产品既可民用又可工业用；按基材分类能反映出印制板的主要性能；按结构分类能反映出印制板本身的特性。目前印制板以结构分类为主流，尤其是欧美国家。另外，还有以印制板基材和结构结合起来的分类方法，如单面酚醛纸质印制板、双面环氧玻璃布印制板等。当前时兴的新的印制板又有以加工工艺方法称呼的积层多层板（BUM）和以布线密度称呼的高密度互连板（HDI）。

2.2.2 基板材料

基板材料，简称基材，是指可在其上形成导电图形的绝缘材料。它最终成为印制板产品的一部分，决定了印制板的相关性能特点。覆铜箔层压板（copper clad laminates，CCL），简称为覆铜箔板或覆铜板，是制造 PCB 的基板材料，在整个印制电路板上主要担负着导电、绝缘和支撑三个方面的功能。印制板的性能、质量和制造成本，很大程度上取决于覆铜箔板。

2.2.2.1 覆铜箔层压板的制造

覆铜板是由玻璃纤维布浸以环氧树脂或酚醛树脂胶黏剂经烘干而成的绝缘半固化片，覆以铜箔，在层压机中经加热加压而加工成型的。其制造过程如下：

树脂合成与胶液配制→增强材料浸胶与烘干→半固化片剪切与检验→半固化片与铜箔叠层→热压成型→覆铜箔层压板→剪裁→检验包装

制造覆铜板的主要原材料为铜箔、树脂、玻璃纤维。铜箔作为导电体，厚度从 5～70μm 不等，当前常用的铜箔厚度为 35～50μm，在高精度的电路板制造中多采用 18μm 的铜箔；树脂作为胶黏剂和绝缘体，有环氧树脂、酚醛树脂、聚酯、聚酰亚胺等，其中以环氧树脂和酚醛树脂最常用；玻璃纤维作为覆铜板的增强材料，能够加强基板的机械强度和绝缘性，常用玻璃纤维布、纤维纸等。

2.2.2.2 覆铜箔层压板的种类

覆铜箔层压板按照构成的材料不同而有很多不同的种类。

(1) 按增强材料分类

覆铜板最常用的增强材料为无碱玻璃纤维制品（如玻璃布、玻璃毡）或纸（如棉绒纸、木浆纸、漂白木浆纸）等。因此，覆铜板可分为玻璃布基和纸基两大类。

(2) 按胶黏剂分类

为适合印制板的耐热性、介电常数和尺寸稳定性等特殊性能要求，有许多不同树脂成分的覆铜板，相应分成酚醛型、环氧型、聚酯型、聚酰亚胺型、聚四氟乙烯型覆铜板。

(3) 按基材特性及用途分类

根据基材弯曲程度分为刚性覆铜板和挠性覆铜板。刚性覆铜板含增强材料，板较厚；挠性覆铜板不含或少含增强材料、板很薄。根据基材在火焰中及离开火源以后的燃烧情况可分为通用型和自燃型。根据基材的工作温度和工作环境可分为耐热型、抗辐射型和高频用覆铜板等。

2.2.2.3 覆铜板的主要特性

① 表观特性　铜箔表面的凹坑、划痕、皱纹、麻点和针孔及层压板面的压痕、缺胶、露布纹、气泡、外来夹杂物等缺陷不得超过规定值。

② 尺寸性能　主要有基板的厚度、长度、宽度及其允许偏差，板子的翘曲度。

③ 力学性能　基材密度、基材的弯曲强度、耐冲击性、导体剥离强度、可冲切性等。

④ 环境性能　耐热性、吸湿性、抗霉性、热膨胀系数等。

⑤ 电气性能　介电常数、介电损耗、绝缘电阻、体积电阻率等。

覆铜板的各种特性见表 2-1～表 2-9。

表 2-1 各种覆铜板的基材密度

GB 型号	密度/(g/cm³)
CPFCP-01	1.3
CEPCP-22F	1.4
CEPGC-31	1.8
CEPGC-32F	1.9

表 2-2 各种覆铜板的弯曲强度

单位：MPa

GB 型号	纵向	横向
CPFCP-01	82.7	75.2
CEPCP-22F	137.8	114.6
CEPGC-31	429.7	344.5
CEPGC-32F	429.7	344.5

表 2-3 覆铜板基材的热传导率

GB 型号	热传导率/[W/(m·K)]
CPFCP-01	0.24
CEPCP-22F	0.23
CEPGC-31	0.26
CEPGC-32F	0.26

表 2-4 覆铜板基材热膨胀系数

单位：$\times10^{-6}K^{-1}$

GB 型号	纵向	横向
CPFCP-01	12	17
CEPCP-22F	13	25
CEPGC-31	10	15
CEPGC-32F	10	15

表 2-5　覆铜板的冲孔性能

板材	冲孔温度/℃	冲孔阻力/MPa	冲头拔出阻力/MPa
纸基酚醛树脂	40	68.6～75.5	15.7～17.6
	100	41.2～47	10.8～12.7
玻璃布基环氧树脂	20	112.7～117.6	31.4～39.2
纤维纸基环氧树脂	80	71.5～73.5	16.7～18.6

表 2-6　覆铜板基材的最大连续使用温度

单位：℃

GB 型号	电气因素	机械因素
CPFCP-01	125	125
CEPCP-22F	105	105
CEPGC-31	130	140
CEPGC-32F	130	140

表 2-7　覆铜板基材的介电强度

GB 型号	介电强度/(kV/mm)
CPFCP-01	29
CEPCP-22F	21
CEPGC-31	20
CEPGC-32F	19

表 2-8　覆铜板基材的介电常数(1MHz)

GB 型号	条件 D24/23	条件 D48/50
CPFCP-01	4.1	4.5
CEPCP-22F	4.3	4.8
CEPGC-31	4.6	4.3
CEPGC-32F	4.6	4.3

表 2-9　覆铜板基材的介质击穿电压

GB 型号	击穿电压(kV)
CPFCP-01	15
CEPCP-22F	30
CEPGC-31	45
CEPGC-32F	45

以上表中 GB 型号是根据国家标准 GB/T 4721—1992 规定，覆铜板一般由五个英文字母组合表示：第一个字母 C 表示 Cu 箔；第二、第三两个字母表示基材选用的胶黏剂树脂，PF 表示酚醛，EP 表示环氧，UP 表示不饱和聚酯，PI 表示聚酰亚胺；第四、第五个字母表示基材选用的增强材料，CP 表示纤维素纤维纸，GC 表示无碱玻璃纤维布。型号中横线右面的两位数字，表示同一类型而不同性能的产品编号。例如覆铜箔酚醛纸层压板编号为 01～20，覆铜箔环氧纸层压板编号为 21～30；覆铜箔环氧玻璃布层压板编号为 31～40。如在产品编号后加有字母 F 的，则表示该覆箔板是自熄性的。

2.2.3　印制板的制造工艺

由于印制板的制造工艺技术不断发展，制造方法有若干种，但现代制作工艺基本上可分为减成法、加成法和半加成法三种工艺。减成法是在覆铜箔层压板表面形成抗蚀电路图形后，通过选择性蚀刻除去不必要的铜箔，获得所需要的导电图形的方法；加成法则是采用未压覆铜箔的基板，通过在欲形成线路的部分有选择地化学沉积铜，而形成导电图形的工艺；半加成法是将减成法和加成法两种制造工艺折中改良形成的，采用未压覆铜箔的基板，进行化学沉积一层薄金属铜，然后图形电镀加厚铜，不需要的薄铜箔被快速蚀刻掉，留下所需要的导体图形。目前大约 80% 的印制板制造是采用减成法生产，工艺成熟、稳定、可靠，而加成法与半加成法仅在少量特殊印制板制造中应用，较难操作。下面主要介绍以层数分类的各种印制板

常用的减成法制造工艺。

2.2.3.1 单面印制电路板制作工艺

传统的印制电路板是单面板。由于单面板只有一面有电路图形，结构简单，成本低廉，民用低档电子产品大多使用单面板，如：电性能要求不高的收音机、电视机、电子仪器仪表等。其生产工艺流程如图 2-2 所示，包括准备板材、图形转移、蚀刻、制孔、丝网印刷、板型加工等几个步骤。

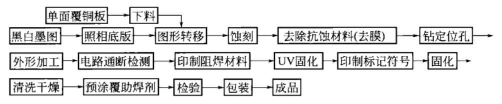


图 2-2 单面板的生产工艺流程

一般采用单面覆铜箔层压板，用丝网漏印或光致成像的方法在铜表面印刷抗蚀电路图形，经蚀刻去除不需要的铜箔而形成导电图形。为保证后续加工的精度，必须先在板材上冲出定位孔，作为基本的定位依据。电脑控制的高速钻床对电路板进行定位钻孔。在机械加工工序，精度要求高的印制电路板用数控铣床把电路板的边缘加工成形。对于大批量生产的精度要求不高的板可以采用冲床加工，使电路板的通孔和边缘一次冲压成形。当然，采用冲床加工的孔不能太小，直径一般大于 0.6mm。完成加工的电路板要经过清洗、烘干，除掉加工过程中留在板上的灰尘或污垢。印制板安装元器件的一面叫做“元件面”。元器件的引线通过印制板上的孔插到板的另一面，在铜箔焊盘上进行焊接，铜箔导线把元器件的引线连接起来，实现电气连接。印制电路板的电气连通是其最重要的质量因素，除了采用人工观察发现板面上的导线连通是否存在缺陷以外，要大批量生产的品种，还要进行电气连通测试。电气连通测试主要依靠专门制作的针床来完成。

在国内，生产条件好的企业大批量生产单面印制电路板已经采用了自动生产线。这不仅降低了工人的劳动强度，提高了质量和生产效率，对于保护环境及保护健康也具有特别重要的意义。

2.2.3.2 双面印制电路板制作工艺

在许多性能要求较高、比较精密的电子产品中，各种信号线较多、较复杂也较密集，一般的单面印制电路无法满足要求，所以，目前大多数复杂一些的电子产品是使用双面印制电路板。双面印制电路板的板材通常是采用双面覆铜箔层压板，用丝网漏印或光化学的方法在铜表面印刷抗蚀电路图形，经蚀刻去除不需要的铜箔而形成导电图形。双面印制电路板的两面都有导电图形，提高了连接的密度和复杂程度。和单面板一样，双面板的两面也分别叫做“元件面”和“焊接面”。双面板上的孔除了那些用于插装元器件和引线的孔以外，还有很多金属化孔仅仅起到连接两面的铜箔导电图形和实现电气连接的作用，这些孔的直径一般都比较小，通常是

0.5mm。要使非金属绝缘板材上的孔能够连接，典型的方法是金属化孔工艺。

近年来制造双面印制电路板的典型工艺是图形电镀-蚀刻法和裸铜覆阻焊膜工艺法（SMOBC）。图形电镀-蚀刻法制造双面板是20世纪60～70年代的典型工艺，到20世纪80年代中期裸铜覆阻焊膜工艺（SMOBC）逐渐发展起来，替代了图形电镀-蚀刻法，特别在精密双面板制造中已成为主流工艺。我国目前生产双面板和多层板仍基本采用图形电镀-蚀刻法这种工艺，其工艺流程如图2-3所示。

黑白墨图 → 照相底版 → 图形转移

双面覆铜板 → 下料 → 数控钻孔 → 孔金属化 → 全板预镀薄铜 → 图形转移 → 图形电镀铜 →

图形电镀锡铅抗蚀层 → 去感光膜 → 蚀刻 → 插头镀镍金可焊性保护镀层 → 热熔 → 电气通断检测 →

印制阻焊图形 → 固化 → 网印标记符号 → 固化 → 外形加工 → 检验 → 包装 → 成品

图2-3 图形电镀-蚀刻工艺流程图

SMOBC工艺的基础是先制出有镀覆孔的裸铜双面板，再选择性涂覆阻焊剂后应用焊料热风整平技术，使裸露的铜焊盘和孔壁都涂覆上锡铅焊料。采用SMOBC法制成的印制板的主要优点是解决了细间距导线之间的焊料桥接短路现象，同时由于铅锡比例恒定，比热熔板有更好的可焊性和储藏性。制造SMOBC板的方法很多，有标准图形电镀-蚀刻法再退铅锡的SMOBC工艺、用镀锡或浸锡等代替电镀铅锡的图形电镀SMOBC工艺、堵孔或掩蔽孔法SMOBC工艺、加成法SMOBC工艺等。下面主要介绍图形电镀法再退铅锡的SMOBC工艺流程和堵孔法SMOBC工艺流程。

图形电镀法再退铅锡的SMOBC工艺法与图形电镀法工艺相似，只是在蚀刻后发生变化。其工艺流程为：

双面覆铜板 → 按图形电镀-蚀刻法到蚀刻工序 → 退铅锡 → 电气通断检测 → 清洗 →

阻焊图形 → 插头镀镍金 → 插头贴胶带 → 热风整平 → 清洗 → 网印标记符号 → 外形加工 →

清洗干燥 → 检验 → 包装 → 成品

堵孔法SMOBC工艺主要流程如下：

双面覆铜板 → 钻孔 → 化学镀铜 → 全板电镀铜 → 堵孔 → 网印成像（正像） → 蚀刻 →

去网印料、去堵孔油墨 → 清洗 → 阻焊图形 → 插头镀镍金 → 插头贴胶带 → 热风整平 →

清洗 → 网印标记符号 → 外形加工 → 清洗干燥 → 检验 → 包装 → 成品

堵孔法的关键是堵孔和洗净堵孔的油墨，工艺步骤较简单，成本较低。

可以看出，双面板的制作工艺流程比单面板复杂。

2.2.3.3 多层印制电路板制作工艺

随着电子技术，特别是大规模和超大规模集成电路的发展，要求进一步提高电

子元器件的集成度和装配密度，连接更为复杂，加上电子设备体积缩小和重量减轻的发展趋势，单、双面印制板由于可用空间的限制，已不可能实现装配密度的更进一步提高，这就要采用多层印制电路板。高档电子产品大多使用多层印制电路板。多层印制电路板有三层或三层以上的导电图形，导电层有内层与外层之分，内层（internal layer）是完全夹在多层板内部的导电图形，外层（external layer）是多层板表面的导电图形。

多层板制作工艺流程如图 2-4 所示，是一个更加精细的工艺过程，尽管加工设备和加工内容与双面板相似，但由于板的层数多，导线密度高，所以始终必须保证定位和加工的精度。先用薄覆铜箔层压板制作内层导电图形（常为双面板），内层基板一般不超过 0.2mm，按照预先加工的定位孔进行内层加工，图形印刷、蚀刻等工序与双面板类似。为了保证内层基板上的图形准确，有条件的厂家采用自动光学检测设备。然后的层压是一道重要工序，必须保证成品的厚度、层间的黏结强度和准确的定位精度，即：根据设计要求，将数片内层导电图形重叠起来，层与层之间用绝缘黏结片或半固化片粘接，压制外层铜箔而成为一个整体。多层板一定要采用高度精确的高速数控钻床打孔。多层板的电路连接非常复杂，装配密度极大，金属化孔的直径也很小，有些多层板上最小的孔直径甚至只有 0.2mm，这样的孔不能用钻床加工，必须使用激光打孔。被绝缘材料片阻隔的导电图形通过金属化孔实现复杂的连接，完成更加强大的电气功能。

尽管不同类型和不同要求的 PCB 采取的工艺不同，但其基本工艺过程是一致的，一般大致都要经历照相制版、图形转移、蚀刻、孔金属化和金属涂覆、表面处理五个步骤。

第一步　照相制版

PCB 照相制版是印制电路板生产的前道工序，其过程与普通照相大体相同，可分为：软片剪裁→曝光→显影→定影→水洗→干燥→修版。原理是把所需的文字和图像按要求缩放到底片上，再将底片贴合在涂有卤化银（AgCl、AgBr、AgI）感光材料的金属板上进行曝光。在光线的照射下，卤化银分解成极细的金属银颗粒，形成肉眼直接观察不到的潜伏影像（称为“潜影”），再经过显影剂的作用才能形成肉眼看得见的影像，便可在金属板上形成所需要的文字或图像的照相底版。显影后的感光材料中，仍然残留着未曝光的卤化银胶粒，在遇光后还可以再次曝光并显影。为了防止这部分银盐再曝光后影响底片图像，显影之后，必须立即除去这些残留的卤化银，这一工序称为“定影”。一般定影剂大都选用硫代硫酸钠，它能够与未曝光的卤化银反应生成易溶于水的络合物而水洗除去。其反应为：

$$AgBr + Na_2S_2O_3 \longrightarrow NaBr + Na[Ag(S_2O_3)]$$

$$Na[Ag(S_2O_3)] + Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2]\text{（易溶于水）}$$

在生产某一种电路板时，印制板图形转移中的每种电路图形和非导电图形（阻焊图形和字符），必须有一套相应的照相底版。照相底版的质量直接影响到印制板生产质量。早先制作照相底版时，一般都需要先由设计者绘制出照相底图，PCB

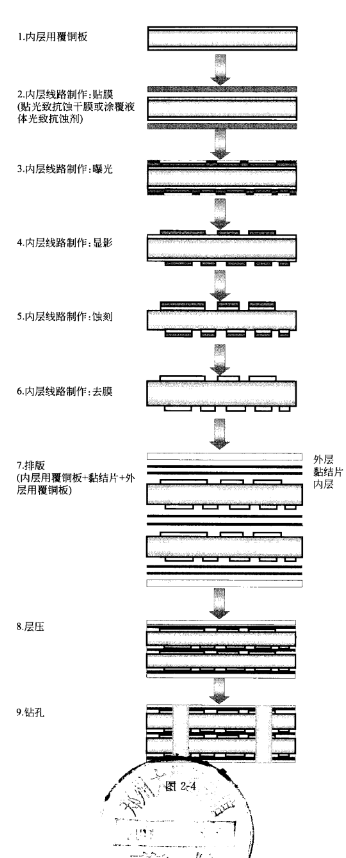
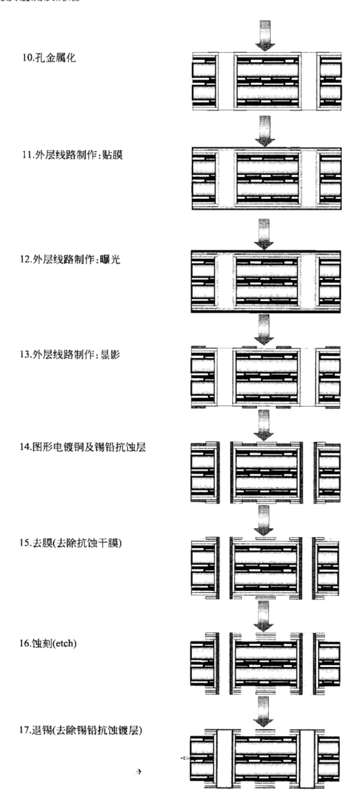

1.内层用覆铜板
2.内层线路制作：贴膜
(贴光致抗蚀干膜或涂覆液体光致抗蚀剂)
3.内层线路制作：曝光
4.内层线路制作：显影
5.内层线路制作：蚀刻
6.内层线路制作：去膜
7.排版
(内层用覆铜板+黏结片+外层用覆铜板)
外层
黏结片
内层
8.层压
9.钻孔

图 2-4


10.孔金属化
11.外层线路制作:贴膜
12.外层线路制作:曝光
13.外层线路制作:显影
14.图形电镀铜及锡铅抗蚀层
15.去膜(去除抗蚀干膜)
16.蚀刻(etch)
17.退锡(去除锡铅抗蚀镀层)

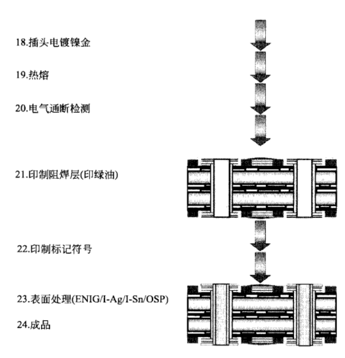


图 2-4 多层板制作工艺流程

生产厂家再利用照相或翻版完成照相底版。近年来，随着计算机技术的发展，照相底版的 CAD 制作技术有了很大的发展，印制板生产工艺水平也不断向多层、细导线、小孔径、高密度方向迅速提高，原有的菲林制版工艺已无法满足印制板的设计需要，于是出现了先进的激光光绘技术。可以直接将 CAD 设计的 PCB 图形数据文件送入光绘机的计算机系统，控制光绘机利用光线直接在底片上绘制图形。然后经过显影、定影得到菲林底版。使用光绘技术制作的印制板菲林底版，速度快，质量好，能够制作出过去无法完成的高精度、细导线图形，而且避免了在人工贴图或绘制底图时可能出现的人为错误，大大提高了工作效率，缩短了印制板的生产周期。

第二步 图形转移

印制电路生产过程中，很重要的一道工序就是用具有一定抗蚀性能的感光树脂（光致抗蚀剂）涂覆到覆铜板上，然后用光化学反应或印刷的方法，把电路底图或照相底版上的线路设计图转移到覆铜板上，由此形成抗蚀或抗镀的电路图形，这个工艺过程就是“PCB 的图形转移”。所得到的电路图形有正像（positive）与负像（negative）之分。用抗蚀剂借助于光化学法或丝网漏印法，把电路图形转移到覆铜板上，再用蚀刻的方法去掉没有抗蚀剂保护的铜箔，剩下的就是所需的电路图形，这种电路图形和所需的电路图形完全一致，称为正像；用丝网漏印法把抗蚀剂印在覆铜板上，没有抗蚀剂保护的铜箔部分是所需的电路图形，抗蚀剂所形成的图形便是负像。在图形转移过程中按不同要求选用正像或负像。

单面板的导线一般粗一些，可以采用丝网漏印的方法。丝网漏印是一种古老的印刷工艺，丝网漏印机就像一台大型油墨印刷机，只是制作了电路图形的丝网代替了蜡纸。简单的丝网漏印装置如图 2-5 所示。将覆铜板在底板上定位，放在丝网下面，使丝网与覆铜板直接接触。在丝网上附一层漆膜或胶膜，然后按技术要求将印制电路图制成镂空图形。用橡皮板刮压油料，油料就被印刷到覆铜板面上，然后烘干，在覆铜板上就形成所需要的电路图形。执行丝网漏印操作简单，成本低。

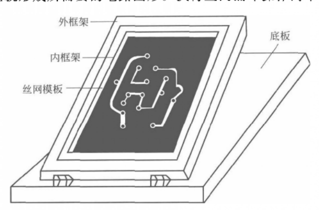


图 2-5 简单的丝网漏印装置图

光化学方法图形转移工艺过程为：覆铜板表面涂光致抗蚀剂→曝光→显影→固膜→修版。

光致抗蚀剂从外部形态分主要有两大类：一类是光致抗蚀干膜（简称干膜），其商品是一种光致成像型感光油墨；另一类是液体光致抗蚀剂。两类都是光敏材料。

干膜抗蚀剂是把感光液预先涂在聚酯片基上，干燥后制成感光层，再覆盖一层聚乙烯薄膜保护层，这样的单面有胶的光敏抗蚀材料是 1968 年由美国杜邦公司首先开发出来的，我国于 20 世纪 70 年代中期开始干膜的研制和应用。贴膜时，先从干膜上撕下聚乙烯保护膜，然后使用贴膜机在加热加压条件下将干膜抗蚀剂粘贴在板的两面铜箔上。干膜中的抗蚀剂受热变软，流动性增加，借助热压辊的压力和抗蚀剂中胶黏剂的作用完成贴膜。然后以前道工序在板上钻好的定位孔为基准，把电路图形胶片贴在板面上，送入曝光机内进行曝光，电路图形转移到干膜上。板面上被曝光的部分硬化呈现图形的负像，电路图形部分没有曝光。去膜工序时用去膜液（一般用 NaOH 溶液）将线路图形上的全部干膜剥离除去，从而露出线路图形。干膜结构示意如图 2-6 所示。

与干膜法不同，湿膜法是在洁净的板材上喷涂液体光致抗蚀剂而形成胶膜，曝光使导电图形上的胶膜硬化，把其他部分的胶膜冲洗掉。蚀刻时就直接把没有胶膜保护的铜箔腐蚀掉，留下铜箔电路图形。

光致抗蚀干膜由于操作工艺简单，对洁净度要求不高，可以制成适合各种用途的厚度，使用方便，自问世以来，很快受到世界各国印制电路企业的欢迎，现在已

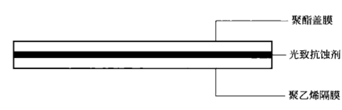


图 2-6　干膜结构示意图

经在光致抗蚀剂中占有大部分份额。在干膜出现之前，液体光致抗蚀剂是当时成像技术的重要材料。由于应用中厚度不容易控制操作速度慢以及必须在洁净的环境中完成，因过程环境的清洁性和处理带来板面的缺陷，限制了它的使用，曾一度被干膜取代。但是，近年来随着电子产品向薄、小、密的方向发展，液体光致抗蚀剂能制作出分辨率很高的电路图形，以及液体光致抗蚀剂的涂覆设备具有连续、大规模生产的能力，使其在印制电路图形转移领域又重新获得了发展。

曝光时，紫外光通过菲林底片图像上的透光区域使其下的光致抗蚀剂吸收光量子后，引发光聚合反应，使感光性高分子内部或高分子之间的化学结构发生变化，从而形成不溶于稀碱溶液的大分子结构（图 2-7）。显影时，干膜上的未曝光区域被显影液溶解，从而在干膜曝光区域上形成起抗蚀作用的干膜图像。修版是蚀刻前必须要做的工作，可以把毛刺、断线、砂眼等进行修补。

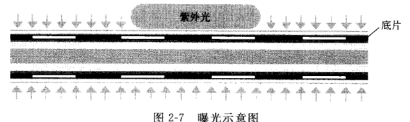


图 2-7　曝光示意图

第三步　蚀刻

印好图形的板材需要浸没在酸性或碱性腐蚀液里，利用化学腐蚀的方法，将不需要的未受抗蚀剂保护的铜箔部分去除掉，有抗蚀层保护的有用的电路图形部分不为蚀刻液腐蚀而被保存下来，这一工艺过程称为蚀刻。蚀刻以后洗掉板材表面的油料，所需要的铜箔电路图形就显露出来。蚀刻过程中主要是蚀刻液和金属箔（层）之间发生氧化还原化学反应，铜失去电子变为铜离子进入溶液中。

蚀刻液有很多种，最早用三氯化铁的水溶液为蚀刻液，它价廉、溶铜允许浓度范围广、操作简单，但溶液污染问题突出，而逐渐被淘汰，代之以氯化铜、过硫酸盐、过氧化氢-硫酸、氨碱的水溶液等新的更有效的蚀刻液。其中氯化铜蚀刻液以配方简单、蚀刻速度快、溶铜量高、稳定性好、产品质量可以得到保障、能机械化连续生产、溶液回收容易、对环境的污染可以得到有效的控制等突出优点，成为目前印制电路板生产中主要的蚀刻液。其蚀刻原理是：在蚀刻液二价铜离子的作用下，铜箔的铜被氧化成一价铜离子进入溶液（$Cu+CuCl_2 \longrightarrow 2CuCl$），完成蚀刻。

氯化铜蚀刻液又分为酸性和碱性氯化铜蚀刻液。酸性氯化铜蚀刻液为氯化铜、盐酸及其他可溶性氯化物，适用于丝网漏印及多层板内层电路的制作工艺；碱性氯化铜蚀刻液以氯化铜、氯化铵、氨水为主要成分，适合于单面、双面和多层印制板外层电路以及镀锡铅、镍金抗蚀层的生产。

第四步　孔金属化和金属涂覆

（1）孔金属化

与单面板的工艺过程不同，双面和多层印制板制造工艺的一个核心问题——各层线路间电气连通，是通过导通孔的金属化（即孔金属化）实现的，它关系到多层板内在质量的好坏。

双面板和多层板要先在板材上加工出所需要尺寸和数量的孔，数控钻床根据电路板的设计文件，在板材指定位置钻孔。数控钻床钻孔大多采用合金钻头，钻头的钻速一般都在10000r/min以上，有些甚至高达每分钟数万转。高速钻孔的孔壁光滑，有利于后续加工。在制作金属化孔和板面图形之前，板材要经过磨洗，磨板机打磨板面铜箔，磨掉钻孔的毛刺和钻污，使板面特别是孔内一尘不染，这样有利于后续的电镀工艺。

孔金属化是指在双面或多层印制电路板上，各层印制导线用化学镀和电镀方法在绝缘的非金属孔壁上镀上一层导电金属铜，使之互相可靠连通。其过程是把板材浸没在化学溶液中，在绝缘孔壁上沉积金属铜基底，并在后续的工序中电镀使金属孔壁不断加厚，这样的工艺叫做“化学镀铜”，俗称“沉铜”。化学沉铜时，铜盐（主要用$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）与络合剂（常用酒石酸钾钠、EDTA、NNNN四羟基乙二胺）形成的络合铜离子被还原剂甲醛还原成金属铜，使孔壁沉积上一层极薄的金属铜。其后再电镀铜（常用硫酸铜），使孔壁化学镀铜层加厚，提高铜导体的负载电流能力和可靠性。电镀使金属孔壁和板面铜箔成为整体。

实际生产中使孔金属化要经过钻孔板→去毛刺→去钻污→清洁调整处理→水洗→粗化→水洗→预浸→活化处理→水洗→加速处理→水洗→化学镀铜→二级逆流漂洗→水洗→浸酸→电镀铜加厚→水洗→干燥等一系列过程才能完成。

制作金属化孔是一个严格控制的化学过程，金属化孔要求有良好的机械韧性和导电性，金属化铜层均匀完整且没有严重氧化现象，厚度在15～20μm之间，孔内不分层、无气泡、无裂纹，孔电阻在1000$\mu\Omega$以下，与铜箔连接可靠。孔金属化不好就会造成孔内无铜或是只有很薄的一层铜，易造成开路。

（2）金属涂覆

为了提高印制电路板的导电性、可焊性、耐磨性、装饰性及延长PCB的使用寿命，提高电气可靠性，往往在PCB的铜箔上需要保留的图形表面进行金属涂覆，常用的涂覆层材料有镍金和锡铅合金等。

20世纪70年代开始，电镀锡铅合金层除了作耐碱抗蚀剂外，还可作可焊层。但因为经过热油和热熔的锡铅合金层较厚，易形成龟背现象，不适用于表面安装技术，因而已逐渐被淘汰。目前电镀锡铅合金纯粹是用来作耐碱抗蚀剂，保护铜箔线

路不被蚀刻而保留下来。蚀刻完毕还需要用药水把线路表面的锡铅合金退掉除去，称为“退锡”。

高档印制电路板的图形表面要电镀镍金。在这样的板面上用油料印刷“负像”图形，把需要保留的导线和图形露出来，在电镀槽里镀上镍金后，洗去表面的油料，然后把板材浸入腐蚀液，腐蚀掉没有电镀的部分，镍金保护层不会受到腐蚀。

为了有良好的电气连接性能，增加耐磨性、抗腐蚀性和导电性，印制板插头部位需要进行电镀耐磨的镍金的表面处理，即在 PCB 表面导体先镀上一层镍（3～5μm 厚），再镀上一层金（0.05～0.15μm 厚）。镍层作为焊接表面，是为了防止铜氧化，降低接触电阻，提高焊接可靠性，提高插头的拔插耐磨性。不过，新鲜的镍极易被空气氧化而影响其可焊性，因而在镍表面再电镀上一层很薄的金作为保护。焊接时，很薄的金很快被焊料溶解，露出可焊性好的新鲜镍表面，保证了焊接的可焊性和可靠性。

第五步　表面处理

印制电路板在完成表面金属涂覆后，装配元器件之前，除元件焊接面（称为“焊盘”）部分外，其余部分（包括图形导线和基片）的表面全部都要采用丝网印刷工艺印刷一层阻焊漆（solder mask）。PCB 外表面覆盖的光滑明亮的绿色或是棕色薄膜，其实就是阻焊漆，多数为绿色，所以在 PCB 行业中常把阻焊漆叫成“绿油”。其作用是只把焊盘露出来，防止印制板在进行焊接时其他导线产生“桥连短路”现象，能提高焊接质量，降低废品率；同时又可节省焊料，降低成本；它也是印制板的永久性绝缘保护层，防止铜线氧化，还能起到防潮、防霉、防腐蚀和机械擦伤等作用。

在印制电路板表面阻焊层上的某些特定位置，另外还需用印料印刷各种醒目的文字和符号、标识、极性等永久性标志（大多是白色的），以标示出各零件在板子上的位置，便于产品的安装、调试和维修。

成品印制电路板上直接焊接上各种电子元器件（例如电阻、电容、半导体集成芯片），或焊接上插座以便电子元器件可以插进插座也可以拆下来，这样相互分离的电子元器件或部件就连接起来，形成导电通路。刚制作完毕的印制板，由于其表面张力较大，很容易吸附空气中的尘埃、水分和各种气体，操作不当也使其沾染汗迹和油污，为了保证印制板能有比较长的保存期，防止铜被氧化，以及使用时其表面的可焊性，印制电路板在得到导电图形以后，必须做一定的表面处理，包括预涂抗热助焊剂、热风整平焊料涂层、有机可焊性保护剂以及化学沉浸镍金等表面涂覆技术。

在焊接之前，根据设计的要求，有些印制板的焊接面需要预先涂覆助焊剂（flux）。助焊剂通常是以松香为主要成分的混合物，是保证焊接过程顺利进行的辅助材料。其主要作用是焊接时清除印制板和焊料上的氧化物，并改善铜箔表面状态，降低焊料表面张力，有利于熔融焊料对铜箔表面润湿，帮助焊接；在印制板储

存过程中还可以防潮、防止锈蚀，起到保护板面的作用。残余助焊剂在焊接后可用水或有机溶剂清洗去，现在也多用免清洗助焊剂。

有些印制电路板要在焊盘上喷镀锡铅合金。这层锡铅合金不仅在印制板储存时保护焊盘，还能在今后的焊接中帮助焊接。锡铅可焊性镀层早先是经过热熔后供给用户去装配。随着电子技术的发展，PCB上的线路间距变小，焊料涂层热风整平技术（hot air solder leveling，HASL）简称热风整平，近年来发展很快，克服了热熔导致的短路问题，适用于所有类型的印制板。热风整平就是先将清洁好的印制板预涂助焊剂，随后浸入熔融的焊料里，然后印制板从两个热风刀之间通过，用热压缩空气将印制板面上和金属化孔内多余的焊料吹掉，从而得到平滑、光亮、均匀的焊料涂覆层。实际上是把浸焊和热风整平两者结合起来，在PCB金属孔内和印制导线上涂覆低共熔金属焊料的工艺。热风整平焊料涂覆分垂直式和水平式两种类型。如图2-8所示是垂直式热风整平焊料涂覆工艺示意图。

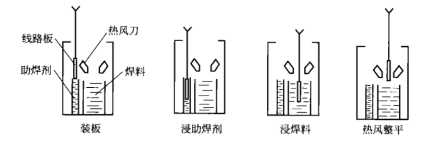


图2-8 垂直式热风整平焊料涂覆工艺示意图

但是，热风整平的高温过程容易使印制板变形、起翘。而随着电子产品向轻、薄、短、小型化、多功能化方向发展，印制线路板向着高精密度、薄型化、多层化、小孔化方向发展，尤其是表面封装技术SMD的兴起，使SMT用高密度薄板（如IC卡、移动电话、笔记本电脑、调谐器等印制板）不断发展，要求焊盘有良好的平坦度，印制板不能弯曲。热风整平工艺越来越不适应上述要求，有机可焊性保护涂层和化学沉镍金（electroless nickel/immersion gold，ENIG）以及化学浸银、锡可以满足上述要求而得到实际应用。

有机可焊性保护涂层（organic solderability preservatives，OSP）与比较难控制的化学镀镍金和化学浸银相比，工艺简单，成本低，所以越来越受到业界的欢迎。简单地说，OSP工艺就是以化学的方法在洁净的PCB裸铜表面涂覆一层0.2～0.5μm有机薄膜，保护铜表面不被氧化，耐热冲击，耐湿，且在后续焊接高温中，此保护膜又必须很容易被助焊剂所迅速清除，露出干净的铜表面焊接。OSP有三大类的材料：松香类（resin），活性树脂类（active resin）和唑类（azole）。目前烷基苯并咪唑及其衍生物较为常用。化学沉镍金就是以化学镍打底，在裸铜焊盘表面化学镀金，以形成可焊性良好的保护层，便于元器件的安装、焊接。但ENIG工艺成本较高。

2.3　电子产品封装工艺

2.3.1　封装技术简介

通常将两个或两个以上的原材料、元器件、零部件组合起来，达到可靠的电气及机械连接的一系列工艺技术统称为封装技术。电子产品封装技术不仅起着安放、固定、保护元器件和结构密封、提高元器件电热性能的作用，而且通过印制板上的导线与其他器件建立电气连接和产品系统组合。

封装的分类有多种方式，可谓种类繁多，而且每一种封装都各有它的优点和不足之处，当然其所用的封装材料、封装设备、封装技术根据其需要而有所不同。

(1) 按芯片数目分类

分为单芯片封装（single chip package，SCP）和多芯片封装（multichip package，MCP）。多芯片封装就是把大小不同的各类芯片垂直堆叠安装在一个封装外壳内，节约印刷电路板空间，封装密度更高。

(2) 按封装材料分类

常见的封装材料有塑料、陶瓷、玻璃、金属等，根据所用的材料来划分元器件的封装形式有塑料封装、陶瓷封装、玻璃封装和金属封装。塑料封装由于成本低廉、工艺简单，适于大批量生产，因而发展很快，目前在全世界范围内占元器件封装市场的95%以上；陶瓷封装，导热好且耐高温，但成本比塑料封装高，所以一般都用于高档芯片；金属封装散热性好、电磁屏蔽性好、可靠性高，但安装不够方便，成本较高，常用于高精度集成电路或大功率器件。

(3) 按器件结合方式分类

封装类型有插入安装式（THT）、表面贴装式（SMT）和芯片直接粘接式（裸芯片组装）。

(4) 按引脚分布形态分类

① 只有单边引脚的，称为单列直插封装（single in-line package，SIP）。引脚从封装一个侧面引出，排列成一条直线，当装配到基板上时封装成侧立状，多数为定制产品。

② 双边有引脚的，称为双列直插式封装（dual in-line package，DIP）。引脚从封装两侧引出，引脚数一般不超过100个。绝大多数中小规模集成电路均采用这种封装形式。

③ 四边都有引脚（quad inline package）。

④ 引脚在底面。

随着电子产品持续向便携式、多功能化、高可靠性和低成本化方向发展，现代电子产品封装技术大体可分为三个阶段：通孔插装技术（THT）（20世纪40～80年代中期）、表面安装技术（SMT）（20世纪80年代中期～至今）和芯片尺寸封装

技术（CSP）（萌芽于20世纪90年代初）。电子产品封装等级见表2-10。

表 2-10 电子产品封装等级

等级	名称	范围	例子
0	芯片级	芯片内部和表面上的互连	IC芯片、RC芯片
1	器件级	芯片与外部互连或装在外壳上	各种集成电路、晶体管、芯片载体
2	电路级	多个一级器件装连	PCB组装件、混合电路件
3	组件级	多个一、二级器件进行电气和机械的联结	微模组件、多块PCB插件的母板
4	分机级	若干三级器件装在机架上	插入单元整件功能分机
5	主机级	多个一、二、三、四级组装件的装配、调试，包括控制面板或机柜	整机、成套设备、功能系统

2.3.2 通孔插装技术

通孔插装技术（through hole technology，THT）是一种需要对印制电路板钻通孔，再将元器件安装在电路板的一面，引线（或引脚）插入相应的通孔里，在电路板的另一面进行焊接固定，来实现与导电图形电连接的电子装联技术。这种传统的装联方式，元器件和焊点分别在电路板的两面，工艺相对简单，基板材料及印制线路工艺成本低，投资少，适用于不苛求体积小型化的产品，适应范围广等。传统的插装方式大多采用的是双列直插式封装（DIP）和单列直插式封装（SIP）。元器件的通孔插装示意如图2-9所示。

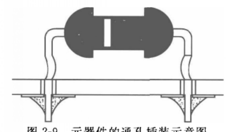
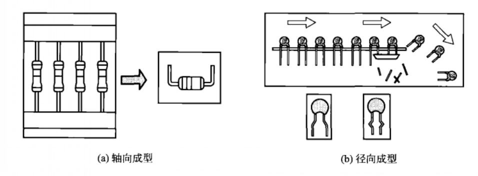


图 2-9 元器件的通孔插装示意图

目前国内最多见的THT元器件在印制电路板上的封装工艺生产线，包括元器件整形机、插装生产线、波峰焊机、元器件引线剪腿机和在线测试装置等设备。

2.3.2.1 元器件引线的整形

为使元器件在印制板上的装配排列整齐并便于焊接，避免元器件在机械焊接过程中从印制板上脱落，在安装元器件到电路板上之前，通常要根据元器件在印制板上的安装形式，把元器件的引线弯曲成一定的形状，使之符合在印制板上的安装孔位，这一工序叫做“整形”。



(a) 轴向成型　(b) 径向成型

图 2-10 元器件整形示意图

整形有采用手工和专用机械两种方式。最简易的手工成型工具是成型棒；机械成型采用的设备有半自动与全自动整形机两种。为适应元器件不同的引出方式，整形机又分轴向元件整形机和径向元件整形机，如图 2-10 所示。

为避免加工时元器件的引线受损折断，引线弯曲处应有一定的弧度，弯的角度最好是在 45°～60°之间，折弯处的伤痕应不大于引线直径的 1/10，如图 2-11 所示。

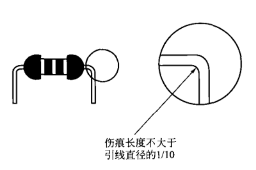


图 2-11　元器件引线折弯弧度示意图

2.3.2.2　元器件的插装

元器件的通孔插装方法有手工插件和机械自动插件两种。随着封装水平的提高，在大批量稳定生产的企业，普遍采用了机械自动插件的方式，但即使采用机械自动插件后，仍有些形状或品质特殊的元器件（如集成电路、电位器、插座等）还是需要手工插件，尤其在小批量多品种的产品封装中，采用机械自动插件会占用大量的转换和调机时间，因此，手工插件还是一种很主要的元器件插装方法。

（1）元器件的手工流水线插装

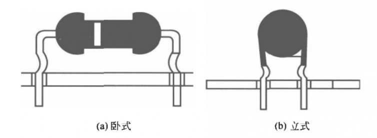
电子产品的部件装配中，印制电路板装配元器件的数量多、工作量大，因此电子整机厂家在大批量生产比较简单的电子产品时都采用手工流水线进行印制电路板组装，以提高装配效率和质量。在这种手工插装生产线上进行流水作业，要根据产品的复杂程度来安排工人的人数，以保证插件质量。确定人数的一般原则是，每个工人的工作量比较平均，确保流水线均匀流动，插装的元器件种类不要超过 5 种，数量 10～15 件。这种生产模式的特点是，对建立生产线的投入资金不多，根据生产的发展和企业的经济效益添置必需的生产设备。在这些企业里，一般工人只需要完成简单劳动，产品质量主要靠科学的生产过程管理来保证。由于在生产过程中最大限度地降低并控制了生产成本，使产品在市场上具有很强的竞争力。

（2）元器件的机械自动插装

机械自动插装采用自动装配机把各种元器件插装到电路板上，提高了元器件插件速度和生产效率，减少了因元器件插装位置不正确导致的错误，提高了插件正确性和可靠性，同时大大降低了工人的劳动强度，节省了人力资源。

元器件的插装形式有卧式和立式，如图 2-12 所示。卧式插装是将元器件贴近印制电路板水平插装，具有稳定性好、比较牢固等优点，适用于印制板结构比较宽裕或装配高度受到一定限制的情况；立式插装又称垂直插装，是将元器件垂直插入印制电路板安装孔，具有插装密度大、占用印制电路板的面积小、拆卸方便等优点，多用于机壳内空间较小、元器件紧凑密集的产品。但立式装配的力学性能较差，抗振能力弱，如果元器件倾斜，就有可能接触临近的元器件而造成短路。为使

引线相互隔离，往往采用加套绝缘塑料管的方法。半导体三极管、电容器、晶体振荡器和单列直插集成电路多采用立式插装方式，而电阻、二极管、双列直插封装集成电路多采用卧式插装方式。小功率元器件在工作时发热较小，装配时可以平行地紧贴在印制电路板上；大功率的元器件因产生的热量较大，在插装时无论是卧式插装还是立式插装，都要和印制板的板面保持一定距离，应保留适当长的引线。引线保留太长会降低元器件的稳定性或者引起短路，太短会造成元器件焊接时因过热而损坏。一般要求元器件距离电路板面约 2mm。



(a) 卧式　　(b) 立式

图 2-12　元器件的插装形式

插装好元件的电路板都要经过检验，检查印制电路板组装元器件有无错插、漏插，电解器和电容器的极性插装是否正确，插入件有无隆起、歪斜等现象，并及时纠正。确保没有插装错误然后才能进入浸焊机或者波峰焊机进行焊接。电路板焊接好后，残留的引线可能引起短路，要用剪腿机剪掉元器件多余的引线，保留适当的焊点高度。工人还要检查板上是否有漏焊点，并且进行补焊。也可采用简单的针床在线测试装置对焊接好的电路板进行检测，提高检测的速度和效率。最后就是整机的总装，经过几十道工序的安装、调试，将各零件、部件、整件（如各机电元件、印制电路板、底座、面板以及所需装配的元件）按照设计要求安装在不同的位置上，组合成一个整体，直到成品最后包装入库。

2.3.3 表面安装技术

在过去的 20 年里，电子产品的制造技术已经全面转变成以表面安装技术为核心的第四代主流封装技术。印制电路板元器件的表面安装技术（surface mounting technology，SMT）无需对印制电路板钻插装孔，将无引线或短引线的表面安装形式的电子元器件直接贴装在印制电路板的表面的电子电路封装技术。如图 2-13 所示为片状元件的表面安装示意。SMT 技术源自于 20 世纪 60 年代美国军用电子及航空电子领域的设备制造，目前在全世界的电子产品生产中几乎有 90%采用 SMT 技术。SMT 作为当今世界上电子产品最流行的装配技术，与 THT 不同，其主要特征是元器件无引线或短引线；在印制电路板的同一面进行元器件贴装和焊接，元器件与焊点处在电路板的同一面；金属化的通孔只是用于连接不同印制板层的印制导线，不再插装元器件的引线，电路板上通孔要少得多，孔的直径也小得多。

片状元件
焊料轮廓
基板
焊盘

图 2-13　片状元件的表面安装

2.3.3.1　表面安装技术的特点

与传统的通孔插装技术相比，表面安装技术具有如下优点。

（1）体积小、重量轻、装配密度高

表面安装的元器件无引线或为短引线，安装不受引线间距、通孔间距的限制，元器件之间的间隔可缩小，并可在印制电路板的两面安装。故表面安装技术能实现高密度组装，与通孔插装技术相比可节省印制板面积 60%～70%，重量可减轻 70%～90%。

（2）便于实现自动化生产

目前通孔插装中使用的自动插装机需加大印制板面积（印制板面积比原来扩大 40%），这样才能使自动插件的插装头将元件插入，否则没有足够的空间间隙，将碰坏零件。而在表面安装中，自动贴片机采用真空吸嘴吸放元件，真空吸嘴小于元件外形，可以提高元器件安装密度。事实上小元件及细间距 QFP 器件均采用自动贴片机进行自动化生产。

（3）产品的可靠性高

一方面，表面安装元器件都是片状结构，本身的可靠性高，小而轻，直接贴装，具有良好的耐机械冲击和抗振能力；另一方面，采用了新的焊接工艺——再流焊，提高了焊接质量和可靠性。

（4）降低了生产成本

因表面安装元件为无引线或短引线，在生产过程中减少了引线制造、成形、剪腿等工序，不仅节约了工时，还节省了大量的铜材；表面安装不需要在印制板上钻孔，印制板面积相应减小，可节省基板材料和互连材料。

2.3.3.2　表面安装元器件

表面安装元器件基本上都是片状结构，包括薄片矩形、圆柱形、不规则扁平异形等。表面安装元器件又称为片状元件，尺寸小，重量轻，形状标准化（已有统一标准对片状元件的外形尺寸、结构与电极形状等都做出了规定），无引线或短引线，适合在印制板上进行表面安装。表面安装元器件与传统元器件一样，也可以从功能上分为片式无源元件（surface mounting component，SMC）、片式有源器件（surface mounting device，SMD）和片式机电元件三大类。SMC 包括片状电阻器、电容器、电感器和复合元件（电阻网络、滤波器、谐振器）等；片

式有源元件包括分立半导体器件（如二极管、三极管）、集成电路（integration circuit，IC）；片式机电元件，如片式开关、片式继电器、连接器、延迟器、薄型微电机等。

表面安装元器件与传统的插装式元器件不同，有下列几种新型封装方式。

（1）小外形封装（small outline package，SOP）

常见的引线比较少的小规模集成电路大多采用 SOP 封装。大多数两侧引脚都采用翼形引脚，也有 J 形引脚的。引脚间距（引脚数）有 1.27mm（8～28 条）、1.0mm（32 条）、0.76mm（40～56 条）。

表面安装元器件的短引脚有翼形、钩形、球形和 I 型四种形状，如图 2-14（a）～（d）所示分别是翼形、钩形、球形和 I 型引脚示意图。

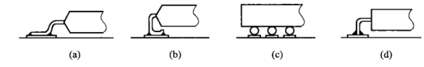


图 2-14　片状元件引脚形状示意图

翼形引脚符合引脚薄而窄以及小间距的发展趋势，适合于安装位置较低的场合，适合包括热阻焊在内的各种焊接工艺，但引脚无缓冲余地，在运输和装卸过程中振动容易损坏；钩形（又称“J 形”）引脚的基板空间利用率高，安装更坚固，抗振性强，但安装厚度较高；球形引脚用于下文介绍的 BGA/CSP/FC 封装；I 形引脚又叫对接引脚，并不常用，它是将普通插装形式的元器件截短引脚后形成的，成本低，但焊点的拉力和剪切力比翼形或 J 形引脚低 65％。

（2）芯片载体封装

为适应 SMT 高密度的需要，集成电路的引脚由两侧发展到四侧，这种在封装主体四侧都有引线的形式称为芯片载体，通常有塑料及陶瓷封装两大类。

① 塑料有引线封装（plastic leaded chip carrier，PLCC）　矩形四边都有 J 形电极引脚，引脚向内钩回，引脚数目为 16～84 个，间距为 1.27mm。PLCC 封装的集成电路大多是可编程的存储器。PLCC 芯片可以安装在专用的插座上，容易取下来对它改写其中的数据。为了减少插座的成本，PLCC 芯片也可以直接焊接在电路板上。

② 无引脚陶瓷片式载体封装（leadless ceramic chip carrier，LCCC）　如图 2-15(a) 所示，没有引脚，芯片封装在陶瓷载体上，电极引出端是陶瓷外壳四侧的镀金凹槽。电极数目为 18～156 个，间距 1.27mm。这种器件贴装后，芯片底面上的电极焊端与印制电路板上的焊盘直接连接，可靠性较高。

（3）方形扁平封装（quad flat package，QFP）

如图 2-15(b) 所示，这也是一种四边都有引脚的矩形封装，采用翼形电极引脚。QFP 封装的芯片一般都是大规模集成电路，引脚间距最小的是 0.3mm，最大的是 1.27mm；电极引脚数目最少的有 20 条，最多可达到 300 条以上。

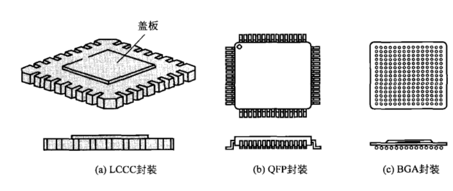


图 2-15　常见的集成电路封装外形图

（4）球栅阵列封装（ball grid array，BGA）

结构如图 2-15(c) 所示，是近 10 年迅速发展起来的一种新型的、最重要的封装方式。集成电路的引线从封装主体的四侧又扩展到整个平面，在芯片的四周没有向外引出的电极引脚，在基板的底部全平面按栅格阵列式排列着数百个小锡球触点作为引脚，在基板的上面装配芯片，有效地解决了 QFP 的引线间距缩小到极限（极限最小间距是 0.3mm）的问题，电极引脚间距大（典型间距为 1.0mm、1.27mm 和 1.5mm)，能够增加引脚的数目，降低了贴装精度要求，有利于电子产品提高输入/输出端子数量、提高装配密度、改善电气性能。对于大规模集成电路的封装来说，20 世纪 90 年代前期主要采用 QFP 方式，而 90 年代后期，由于集成电路芯片内部的集成度迅速提高，芯片的封装尺寸必须缩小，BGA 方式已经大量应用。例如，电脑中的 CPU、总线控制器、数据控制器、显示控制器芯片和手机中的中央处理器芯片等都采用 BGA 封装。

随着 PCB 组装密度的提高，封装尺寸进一步缩小，电子封装技术逐渐走向当今最先进的芯片尺寸封装（chip size package，CSP）阶段，它是芯片在 PCB 基板上安装的尺寸等于或接近于芯片尺寸的高密度组装技术。

（5）裸芯片组装

随着组装密度和 IC 的集成度不断提高，IC 的裸芯片组装形式应运而生，并得到广泛应用。它是将大规模集成电路的芯片直接焊接在电路基板上，有下列几种。

① 板载芯片（chip on board，COB）　COB 是将裸芯片直接粘在电路基板上，用引线键合达到芯片与基板的连接，然后用灌封材料包封。这种形式主要用在消费类电子产品中。

② 载带自动键合（tape automated bonding，TAB）　芯片引出点上镀 Au、Cu 形成高度为 20～30mm 的凸点电极，芯片粘贴在载带（基材为聚酰亚胺薄膜，表面覆盖上铜箔后，用化学法腐蚀出精细的引线图形）上，将凸点电极与载带的引线连接，然后用树脂封装。它适用于大批量自化生产。

③ 倒装芯片（flip chip，FC）　将裸芯片倒置在基板（surface mount printed circuit board，SMPCB）上，芯片凸点电极与基板上相应的焊接部位对准，用再流

焊连接。由于焊点可分布在裸芯片全表面，并直接与基板焊盘连接，更适应微组装技术的发展趋势，是目前研究和发展最为活跃的一种裸芯片组装技术。

2.3.3.3 表面安装的装配焊接工艺流程

目前，在应用 SMT 技术的电子产品中，有一些是全部都采用了 SMT 元器件的电路，但还有的在同一块印制电路板上，既有插装的传统 THT 元器件，又有表面安装的 SMT 元器件。这样，电路的装配结构就有完全表面安装、单面混合安装、双面混合安装三种。

（1）全表面安装

全部采用表面安装元器件，安装的印制电路板是单面板或双面板，如图 2-16（a）所示，其工艺流程分别如图 2-17 和图 2-18 所示。

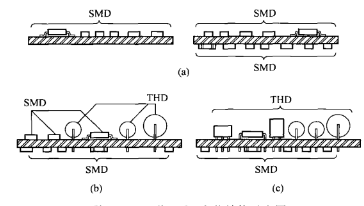


图 2-16 三种 SMT 安装结构示意图

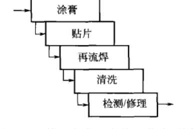


图 2-17 单面全表面安装工艺流程图

图 2-18 双面全表面安装工艺流程图

（2）双面混合安装

表面安装元器件和通孔插装元器件混合使用，印制电路板是双面板。如图 2-16（b）所示，在印制电路板的元件面上，既有通孔插装元器件，又有各种 SMT 元器件；在印制板的焊接面上，只装配体积较小的 SMT 元器件。其工艺流程如图 2-19 所示。

（3）单面混合安装

如图 2-16(c) 所示，表面安装元器件和通孔插装元器件混合使用。所用印制电路板是单面板，在印制板的元件面上只安装通孔插装元器件，而小型的 SMT 元器

件贴装在印制板的焊接面上。其工艺流程如图 2-20 所示。

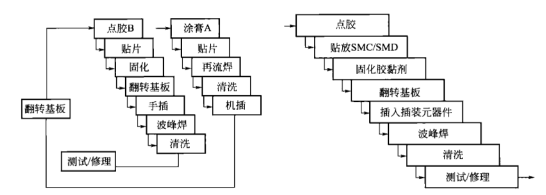


图 2-19　双面混合安装工艺流程图　　图 2-20　单面混合安装工艺流程图

第（1）种装配结构能够充分体现出 SMT 的技术优势，但后两种混合装配的印制板不仅发挥了 SMT 的优点，同时还可以解决某些元件至今不能采用 SMT 的问题，也具有很好的前景。

从三种 SMT 安装结构的工艺流程图来看，第（3）种装配结构除了要使用贴片胶把 SMT 元器件粘贴在印制板上以外，其余和传统的通孔插装方式的区别不大，特别是可以利用现在已经比较普及的波峰焊设备进行焊接，工艺技术上也比较成熟；而前两种装配结构一般都需要采用再流焊。SMT 采用再流焊的焊接材料是膏状锡铅焊料，又叫做锡膏，是用颗粒大小一定的锡铅粉末和助焊剂、添加剂调配而成的。在印制电路板需要贴装电子元器件的焊盘位置上涂覆适当的膏状铅锡焊料。自动锡膏印刷机一般使用不锈钢薄板制作的漏印模板，这种模板的精度高，但加工困难，因此制作费用高，我国还没有能力制造自动锡膏印刷机，目前国内电子企业中使用的都是进口设备，价格非常昂贵。在生产批量不大的企业里，经常可以看到手动操作的简易锡膏丝印机，类似如图 2-5 所示的丝网漏印装置，使用薄铜板制作的漏印模板，这种模板容易加工，制作费用低廉。印刷网板是根据印制电路板的设计文件，按照 SMT 元器件在印制板上的位置及焊盘的形状定做的。把焊锡膏网板覆盖在精确定位的印制电路板上，保证网板的镂空图面和印制电路板上的焊盘准确对位，把锡膏抹在网板上，刮刀将锡膏均匀地从网板上推过，让锡膏从网板上均匀漏印到电路板的元器件焊盘上。

将 SMT 元器件准确地贴放到 PCB 板上印好焊锡膏或贴片胶的相应位置上的过程，叫做贴装（贴片）工序。由于片状元器件的小型化和安装的高密度化，目前电子产品制造企业主要采用贴片机进行自动贴片，在维修或小批量的试生产中也可以采用手工贴片。贴片机能根据印制电路板的设计文件编程，把电路板各部分所需要的元器件从包装中取出来，并精确贴装到电路板的相应位置上。高速 SMT 元件贴片机贴装普通贴片元件，多功能贴片机贴装不同的集成电路。

对于采用波峰焊工艺焊接插装元器件和贴片元器件混合装配的电路板，由于元器件在焊接过程中位于电路板的下方，所以必须在贴片时用胶黏剂把元器件粘在电路板上进行固定，这一工序叫做“点胶”。用来固定 SMT 元器件的胶黏剂叫做贴片胶，主要有环氧树脂和聚丙烯两类。胶固化以后，翻转电路板，还未被焊接的元器件不会从电路板上掉下来，然后用波峰焊设备进行焊接。与印刷焊锡一样，胶也可以采用人工印刷的方法点到印制板上去，大批量生产则使用由计算机控制的点胶机。

集成度的提高和贴片技术的采用使电路板的装配密度极大提高，检验的工作量越来越大，依靠人工目视检验的难度越来越高，判断标准也不能完全一致。目前，生产厂家在大批量生产过程中对装配焊接完成的电路板进行检测，广泛使用自动光学检测（AOI）或 X 射线检测技术及设备。AOI 系统用可见光（激光）作为检测光源。对于 PLCC、SOJ、BGA、CSP 和 FC 芯片的焊点在器件线路下面的产品，用人眼和可见光的自动光学检测都难以发现缺陷，用 X 射线检测设备就可以判断这些器件的焊接质量。国内条件好的企业已经装备了这种设备。

2.4 焊接技术

焊接是制造电子产品的重要环节之一，焊接质量已成为直接影响整机性能可靠性和寿命的关键因素。电子产品的焊接与普通焊接过程的原理是相同的，将固态焊料加热熔化，焊料先对焊接表面产生润湿，再借助于助焊剂的作用，逐渐向被焊金属扩散，待冷却后与被焊金属牢固地结合起来。但电子产品的焊接同时还要求高可靠与微型化。焊接质量受多方面因素影响，例如基金属材料的种类及其表层、镀层的种类和厚度、加工工艺和方式、焊接前的表面状态、焊接成分、焊接方式、焊接温度和时间、被焊接基金属的间隙大小、助焊剂种类与性能、焊接工具等。

在电子产品的制造过程中，锡作为首选的基本焊料被大量使用。在生产中通常在锡中加入一定量的铅，形成锡铅合金，以获得较低的熔点，并改善焊料的机械特性和抗氧化能力，有利于焊接。

目前在电子产品制造企业里，大批量生产通常采用自动焊接设备，工艺流程如图 2-21 所示。但是采用电烙铁的手工焊接方法现在还在广泛使用。在研制调试新产品以及制造样机或生产批量小的情况，对发生故障的电子产品进行检修时，不可能也没有必要采用自动设备，经常需要使用电烙铁进行手工焊接。

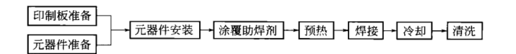


图 2-21 自动焊接工艺流程

2.4.1 使用电烙铁进行手工焊接

电烙铁把电能转变成用于焊接的热能，它是传统的焊接工具，现在还在广泛使用。使用的焊锡丝里已经包裹了以松香为主的活性助焊剂。为了提高助焊剂清除氧化物的能力，在松香里添加适量的活化剂，可采用卤族化合物或某些有机化合物作为活化剂。助焊剂通常用酒精作为溶剂来配制。在焊接的时候，首先将烙铁尖送到焊接部位，加热焊接对象，然后加入焊锡丝，焊接部位（焊盘和引线）被熔化了的助焊剂所浸润，使表面的氧化层被除掉。焊锡在焊接面上浸润扩散达到预期范围后，立即拿开焊丝并移开烙铁，熔化的焊料冷却后牢牢凝固在焊盘和引线的连接处，形成理想的、无缺陷的锥状焊点。

2.4.2 电子工业中的自动焊接技术

为提高电子产品的生产效率，先后出现了浸焊、波峰焊、再流焊等自动焊接技术。这些自动焊接技术在现代化的大规模电子产品生产中发挥了重要的作用，有利于保证工艺条件和装配焊接操作的一致性，提高产品质量。

在电路板焊接前进行预热，使助焊剂加热到活化温度，才能发生反应将焊接金属和焊料表面的氧化物清除，提高焊接质量。可以用热风加热，也可以用红外线加热。预热时应严格控制预热温度，一般为70～90℃，预热时间约为40s。预热温度高，可以使桥接、拉尖等不良现象减少；而预热温度低，对插装在印制板上的元器件是有益的。

采用THT插装式元器件的电路板常用的焊接工艺有浸焊和波峰焊两种，采用SMT装配方式的电路板常用再流焊方法完成焊接。

印制板焊接后，板面温度很高，焊点处于半凝固状态，轻微的震动都会影响焊接的质量，另外印制板长时间承受高温也会损伤元器件。因此，焊接后必须进行冷却处理，使焊点尽快凝固，一般是采用风扇强迫风冷。

电路板在焊接以后，其表面或多或少会留有各种残留污物，如灰尘、纤维屑、焊锡珠、助焊剂和油脂残留物。为防止电路由于残留污物的腐蚀而断路，必须及时清洗，才能保证产品的可靠性。清洗器有很多种，有些是把清洗剂高速喷射到电路板上，有些是把电路板浸没在清洗剂中，用超声波震动的方法冲洗掉板上残留的助焊剂和其他污垢。按照以前的焊接工艺，电路板在经过焊接之后，还要用乙醇、去离子水或其他有机溶液进行清洗，但是，清洗工艺要消耗能源、人力和清洗材料，而且很难根本解决清洗材料带来的安全防火和污染排放等问题。现在，清洗设备和清洗工艺有淡出电子制造企业的趋势，除非是制造军用、航空航天或生命医疗保障类高可靠性、高精度电子产品，在一般的电子产品生产过程中，很多企业都改用了免清洗助焊剂，并在制造过程中减少残留污物，例如保持生产环境的清洁、工人戴手套操作避免油污、水汽沾染元器件和电路板、焊接时仔细调整设备和材料的工艺

参数，减除清洗工序也能满足产品的质量要求，降低了生产成本，保护了环境。

（1）浸焊

浸焊（dip soldering）是最早应用在电子产品批量生产中的焊接方法。浸焊机的工作方式是：插装好元器件的印制电路板首先通过装有助焊剂的槽，电泵使助焊剂成为喷涌的泡沫，均匀涂抹在印制电路板的焊接面上；然后把印制电路板的焊接面水平浸入焊锡槽中接触熔融的锡铅焊料，使整个电路板全部焊点上的元器件一次同时完成焊接（图 2-22）。用浸焊比用电烙铁手工逐个点焊生产效率高，浸焊设备简单，价格比波峰焊机便宜很多，现在还在一些生产廉价电子产品或者产量不大的企业里使用。但在浸焊时助焊剂的气体和碳化残渣不容易跑出焊点，焊点容易产生夹气夹渣缺陷，焊接质量不如手工焊接和波峰焊，补焊率较高。因此，浸焊应该经常清除漂浮在熔融锡液表面的残渣。电路板进入、离开锡液的时候都应该与焊锡的液面有一定的角度（30°～45°），这样不仅有利于焊点内的助焊剂挥发，避免形成夹气夹渣缺陷，还能让多余的焊锡流下来。

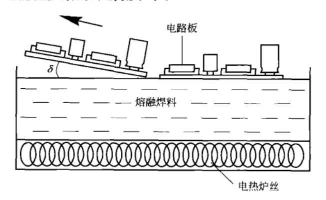


图 2-22 浸焊机的焊锡槽示意图

（2）波峰焊

波峰焊（wave soldering）是在浸焊的基础上发展起来的，利用焊锡槽内的电泵将熔融焊料压向喷嘴，形成一股向上平稳喷涌的焊料波峰。装有元器件的印制电路板由导轨带动，按照一定的速度以直线平面运动的方式通过焊料波峰，在焊接面上形成浸润焊点而完成焊接，

采用波峰焊的产品装配焊接工艺流程为：零件准备→插装元器件→涂助焊剂→干燥和预热→波峰焊→强迫风冷→剪腿和整理→检验和修补。其中，喷涂助焊剂、干燥和预热、波峰焊、强迫风冷是在波峰焊机内完成的。波峰焊机主要由传送机构、助焊剂喷雾装置、预热装置、锡槽和排风冷却系统几部分组成。如图 2-23 所示是一般波峰焊机的内部结构示意图。

焊锡波峰能在焊接时把助焊剂产生的气体和残渣冲洗掉，这就弥补了浸焊的缺陷。也就是说，使用波峰焊的工艺来焊接印制电路板的质量好、效率高，焊点的一致性也比较理想。现在的电子产品制造企业里大批量生产采用最多的焊接设备就是

图 2-23　波峰焊机的内部结构示意图

波峰焊机。

为了焊接那些插装元器件和贴片元器件混合装配的电路板，一般采用双波峰焊机。双波峰焊机能够喷涌两种形态不同的焊锡波峰——“紊乱波”和“宽平波”，电路板的焊接面依次通过这两个熔融的锡铅焊料的波峰进行焊接。紊乱波由许多细小的小波峰组成，它能够保证电路板上细小的元器件都浸润到焊锡；宽平波能够冲刷电路板上多余的焊料，擦洗焊接面，形成饱满圆润的焊点。双波峰焊在焊接那些THT＋SMT 元器件混合装配的电路板时具有明显的焊接质量优势，避免了采用单波峰焊接时出现的如漏焊、桥焊缝不充实等缺陷问题。

（3）再流焊

再流焊（re-flow soldering）也叫做回流焊，是伴随微型化电子产品的出现而发展起来的锡焊技术，主要应用于各类表面安装元器件的焊接。再流焊是先将作为焊料的金属合金粉末与助焊剂、液态黏合剂均匀混合成为有一定流动性的糊状焊膏，预先把焊锡膏印刷到印制电路板的焊盘上，然后贴放表面组装元器件，焊锡膏将元器件粘在印制板上，再通过加热使焊膏中的焊料熔化而再次流动，在焊盘上浸润，将元器件焊接到印制板上。

SMT 电子产品的装配焊接过程可以分为锡膏印刷→贴片→再流焊→清洗→测试等几道工序，装配生产线的主要设备包括锡膏印刷机、贴片机、再流焊机、自动在线测试装置（ICT 是 in circuit test 的缩写）等设备，如图 2-24 所示。

再流焊机的工作原理是，导轨传送的电路板通过一条温度隧道，这条温度隧道由石英玻璃热管或石英陶瓷热板提供热源，计算机控制风扇的送风量，形成热风的微循环。加热过程一般可以分成预热区、再流焊区和冷却区三个最基本的温度区域，预热区又可以进一步细分为升温、保温和快速升温三个温区。当电路板通过这条温度隧道时，在预热区里，PCB 在 100～160℃的温度下均匀预热 2～3min，焊膏软化，焊膏中的低沸点溶剂和抗氧化剂挥发，化成烟气排出，同时焊膏中的助焊

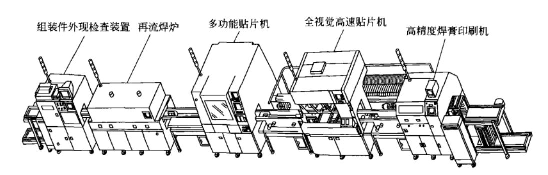


图 2-24 SMT 电子产品装配生产线

剂浸润焊接对象；并且，电路板和元器件得到充分预热，以免它们进入焊接区因温度突然升高而损坏。在再流焊区，温度迅速上升，比焊料合金熔点高 20～50℃，印在焊盘上的焊锡膏被熔化，在助焊剂的帮助下，实现焊点的浸润，经过冷却区强迫风冷，印制电路板上的元器件被焊接到电路中。如图 2-25 所示是再流焊机的工作原理示意图。再流焊机内部的温度变化是被严格设定的，各个温区的温度也应该是均匀的，否则会引起焊接不完全、虚焊、元件翘立、锡珠飞溅等焊接缺陷，影响产品质量。

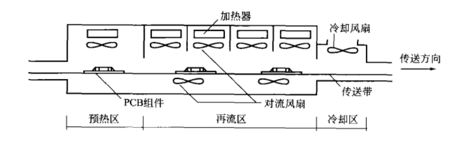


图 2-25 再流焊机的工作原理示意图

再流焊与波峰焊相比，具有如下一些特点：

① 再流焊不像波峰焊那样，直接把电路板浸渍在熔融焊料中，因此元器件受到的热冲击小；

② 再流焊仅在需要部位施放焊料，能控制焊料的施放量，避免了虚焊、桥接等焊接缺陷，所以焊接质量好，可靠性高；

③ 再流焊的焊料使用焊膏，能够保持焊料的正确组分，一般不会混入杂质；

④ 当元器件的贴放位置有一定偏离时，在再流焊过程中，由于熔融焊料的表面张力作用，只要焊料的施放位置正确，就能自动校正偏离，把元器件拉回到正常位置；

⑤ 工艺简单，返修的工作量很小。

(4) 无铅焊接

传统的电子产品在焊接组装时，无一不是用铅锡合金做焊料的。近年来，随着

人们环保意识的增强，充分认识到铅对人体的毒害。欧盟颁布的《关于报废电子电器设备指令》（简称 WEEE）和《关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》（简称 RoHS）规定，自 2006 年 7 月 1 日起在欧洲市场上销售的电子产品必须是无铅产品；日本是对无铅焊研究和生产较早的国家，各大电子公司已推行无铅化制造；2000 年美国环境保护署正式向工业界推荐标准化无铅焊料，对于铅及其化合物类有害物质排出的基准值也由原来的 10000lb 修改至 10lb（1lb≈0.45kg）；2003 年中国信息产业部拟定《电子信息产品生产污染防治管理办法》，规定电子信息产品制造者应保证实行有毒有害物质的减量化生产措施，自 2006 年 7 月 1 日起投放市场的国家重点监管目录内的电子信息产品不能含有铅、镉、汞、六价铬、聚合溴化联苯或聚合溴化联苯乙醚等。各国主要电子企业纷纷研究无铅焊接工艺来逐渐取代锡铅焊接，目前主要集中在使用 SnAg、SnCu、SnAgCu、SnBi、SnZn 等合金焊料。然而，这些无铅焊料也是各有所长，并非十全十美，仍有待进一步研究。由于无铅焊接要求采用新的焊料和新的焊接设备，出于成本考虑，国内还是以出口和外资企业为主，内资企业包括一些大型企业，有的处于观望状态，有的在进行试点，有的在少量生产出口产品，推进缓慢。

随着电子工业的不断发展，传统的方法将不断改进和完善，新的高效率的焊接方法也将不断涌现。

思 考 题

1. 什么叫做印制电路板？其英文名是什么？
2. 简述印制电路板在电子产品中的功能。
3. 电子产品采用印制电路板有何优点？印制电路板是如何分类的？
4. 试用框图简单表示覆铜箔层压板的制造工艺流程。其主要原材料各自起什么作用？
5. 覆铜箔层压板的国际型号 CEPGC 具有哪些含义？
6. 印制电路板制造工艺有哪些？简述其工艺要点。
7. 多层印制电路板工艺过程主要有哪些？
8. 干膜抗蚀剂由哪几部分构成？它有何特点？
9. 什么叫做孔金属化？孔金属化在印制电路板中的作用是什么？
10. 简述氯化铜蚀刻液的组成及蚀刻机理。
11. 试总结焊接的分类及应用场合。焊接中为什么要用助焊剂？
12. 简述热风整平技术的工艺过程及特点。
13. 简述波峰焊的工艺过程。
14. 焊锡膏的组成是什么？它主要如何使用？
15. 什么是电子封装？电子封装目的是什么？

16. 按器件结合方式，电子封装分为哪些？
17. 什么是表面封装技术？它与通孔插装技术相比有何优越性？
18. 你了解的集成电路有哪些封装方式？请总结归纳它们各自的特点。
19. 试说明三种 SMT 装配结构及其特点。
20. 试叙述 SMT 印制板再流焊的工艺过程。

第3章

电子工业中的有毒有害物质

3.1 概述

电子产品产业链可分为上、中、下三个层次（图 3-1）：最上面的层次是最终电子整机产品即电子终端产品，例如雷达、通信、广播电视、计算机、视听等设备，它们的用户是国民经济的各个领域和千家万户的老百姓；中间层次是成百上千种的电子基础产品，包括电子元件、半导体器件、真空/光电子器件等，它们经过组合装配便形成了各种电子终端产品；最下面的层次是支撑着电子终端产品组装和电子基础产品生产的电子专用材料等，它们是电子基础产品的基础。

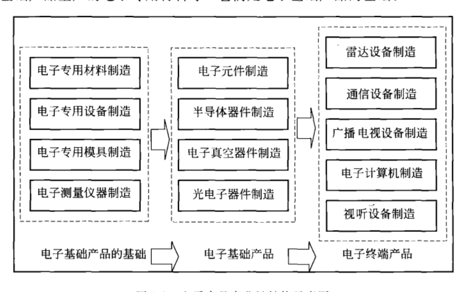


图 3-1　电子产品产业链结构示意图

近几十年来，全球电子电器工业技术更新速度越来越快，电子产品升级换代周期不断缩短。电子工业生产过程中使用了大量繁多的各种有机和无机物，其中有许多有毒有害物，对环境危害较为严重。如不加以控制，将会产生较大的环境污染。有效地控制污染源及排放治理成为电子工业发展的瓶颈。电子工业中半导体和印刷线路板（PCB）涉及电子行业的大部分领域，它们的制造工艺过程对环境的影响受到极大关注。

目前电子工业是执行《大气污染物综合排放标准》（GB 16297—1996）和《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）两个标准。但这两个标准只是综合的排放标准，其中没有有关电子工业的专门规定。随着现代电子信息产品制造业的飞速发展，新工艺、新技术不断涌现，新的污染物也随之产生，在执行综合排放标准时也暴露出不少问题，产业发展与资源环境的矛盾日趋尖锐，亟需标准进行规范、控制。因此，为保护环境，防治电子工业污染，国家环境保护部正在组织制定《电子工业污染物排放标准》，该系列标准共分为六个标准，分别针对电子专用材料、电子元件及印制电路板、半导体器件、电真空和光电子及平板显示器、电子终端产品、废旧电子产品与电子残次品处理与处置技术规范。

3.2 半导体行业产生的主要毒害物质

3.2.1 半导体行业概况

1948 年锗晶体管的诞生引起了电子工业的革命，从此人类从使用电子管的时代进入半导体时代。自从 1974 年发明双极型晶体管以来，半导体器件的数量和种类以惊人的速度在增加，其应用范围宽广、品种繁多、设计精巧，已经彻底改变了人们的生活。作为电子工业基础部分的半导体工业正快速发展，2008 年全球半导体销售收入达到了 2563 亿美元。20 世纪 60～70 年代世界十大半导体厂商由美国一统天下，80 年代日本半导体的崛起导致世界十大半导体厂商由日本和美国两国平分，90 年代世界十大半导体厂商开始出现多极化，由日本、美国、欧洲和亚太地区瓜分，2003 年进一步多极化。表 3-1 是 2008 年全球半导体市场现状（资料来源：SIA）。

表 3-1 2008 年全球半导体市场现状

区域市场	2008 年产值/亿美元	增长率/%	2007 年产值/亿美元
美洲	394	−7.9	428
欧洲	399	−4.0	415
日本	495	1.4	488
亚太	1276	3.3	1235
合计	2564	0.3	2556

从 2000 年以来，中国半导体产业处于高速成长期。我国半导体产业销售额 2007 年首次突破 2000 亿元，达到了 2086.4 亿元，比上年增长 20.8%，占世界半导体市场首次超过 10%达到 10.74%。2008 年我国半导体产业销售额达到 2184.6 亿元。半导体可大致划分为三大类：分立器件、集成电路与光电组件，其中集成电路就占了半导体近九成的比重，可谓半导体产业的重心所在。预计到 2015 年中国集成电路产业销售收入将达到约 6000 亿元，届时中国将成为世界重要的集成电路制造基地之一。

目前我国半导体企业总数达 700 家左右，其中 IC 设计业 500 多家，IC 制造业 30 余家，封装测试业 100 多家。IC 制造业企业现已相对集中，从地域分布上来看，主要分布在长江三角洲、京津环渤海湾和珠江三角洲地区，这三个地区的产值占全国集成电路产值的 95%以上。特别是江、浙、沪的长三角更是国内最主要的半导体集成电路制造的基地，拥有国内 55%的 IC 制造企业、80%的封装测试企业和有近 50%的 IC 设计企业。

3.2.2 半导体主要制造工艺

锗是最早用于制造半导体器件的材料之一，自 20 世纪 60 年代初期以来，被硅取代成为主要原材料。另一种在集成电路制造中广泛使用的半导体材料是砷化镓 (GaAs)，主要用于高速电路（频率在 1GHz 以上）。

半导体的主要生产工艺流程是使用硅抛光/外延大圆片，在其清洗干净的表面上，通过氧化或化学气相沉积（CVD）的方法形成阻挡或隔离层薄膜，由光刻技术形成掺杂孔或接触孔，然后采用离子注入或扩散的方法掺杂形成器件 PN 结，最后由溅射镀膜/电镀铜的方法形成互联引线。主要生产工序包括：硅片清洗、氧化/扩散、CVD、光刻、去胶、干法刻蚀（DE）、湿法腐蚀（WE）、离子注入、金属化（溅射镀膜 PVD、电镀铜）、化学机械抛光 CMP、检测（基本工艺流程如图 3-2 所示）。

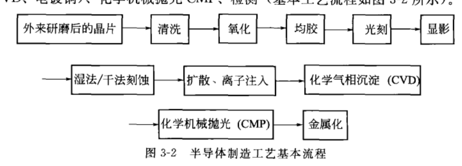


图 3-2　半导体制造工艺基本流程

整个生产工艺复杂，工艺步骤高达 300 余步，往往几个步骤多次重复进行才能完成整个制造过程，但整个生产工艺过程基本可以分成五个步骤：氧化、光刻、刻蚀、扩散和离子注入、金属镀膜。

经过氧化工艺处理后，就会在硅晶片的整个表面形成一层 SiO_2，作为大部分器件结构中的绝缘体，或在器件制造过程中作为扩散或离子注入的阻挡层。

形成 SiO_2 层以后，在晶片表面使用高速旋转机旋涂一层对紫外线敏感的光感材料薄层，这种光敏材料被称做光刻胶。之后将晶片放在温度在 80～100℃的环境下烘焙，目的是去除光刻胶中的溶剂，提高光刻胶的黏附力。

下一步骤使用紫外线光源，通过具有某种图案的掩模板对涂有光刻胶的晶片进行曝光。根据光刻胶的类型，在晶片表面光刻胶涂层的曝光区域将发生相应的化学反应，暴露在光线下的光刻胶涂层将发生聚合反应而难以被刻蚀。聚合物区域在晶片放进显影剂后依然存在，而未被曝光的区域（在不透光的掩模板区域下）会溶解并被清洗掉。显影后的晶片再次放在 120～180℃的温度下烘焙 20min，以增强对衬底的黏附力，提高在即将进行的刻蚀工艺处理中的抗腐蚀能力。

然后使用氢氟酸（HF）作为酸刻蚀液来去除没有被光刻胶抗蚀剂所保护的 SiO_2 表面。最后使用化学溶剂或等离子体氧化系统剥去光刻胶。

3.2.3 半导体行业产生的主要毒害物质现状

半导体行业作为高新产业往往被人误解为也是“清洁”的产业。但事实上，半导体生产工艺复杂，生产过程中使用了各种繁多的有机物和无机物，同时产生许多有毒有害物，对环境危害较为严重。

芯片制造主要原辅材料有硅芯片外延片、抛光片、光掩膜，同时使用多种化学试剂和特殊气体。相关化学试剂有：氢氟酸、硝酸、盐酸、磷酸、硫酸、乙酸等酸类，氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、四甲基氢氧化铵等碱类，丙酮、异丙醇等有机溶剂，还有氟化铵、双氧水等。工艺特殊气体有：氯气、氯化氢、溴化氢、硅烷、磷烷、乙硼烷、四氟化碳、六氟化硫、氟仿、三氯化硼等。

同时，半导体芯片加工要求精度高，基板材料表面或电路路径上有任何微小残留物、化学品或者灰尘都会导致半导体报废，因此在半导体制造过程中保持清洁的环境是非常必要的，一般在进行微细加工的全过程中，几乎每一道工序之前和之后均要大量使用超纯水或高纯试剂清洗硅片，污染物排放点多，成分复杂，如果环境问题处理不好，可能会对水、大气、土壤等造成严重的污染和破坏。现阶段，在不能提高单个生产企业水的重复利用率的条件下，应考虑在区域内做好节水工作，诸如通过形成区域内多个企业间水的重复利用工作。无尘室主要是隔绝灰尘，但几十种甚至更多的有机溶剂、各种烟雾和蒸气源源不断进入，而未被隔绝，排放的废气气量大。

半导体生产过程产生的主要毒害物质有生产废水、废气、固体废物以及废液四大类。以下进行分门别类地说明。

（1）废水产生

半导体制造及封装测试的各个工艺步骤都有大量的废水产生。主要以酸碱废水、含氟废水、有机废水为主。

半导体行业中对芯片的清洗要求很高，在集成电路制造过程中几乎每道工序都

要对芯片进行清洗。目前，在集成电路制造过程中，硫酸和双氧水是使用最多的清洗液。同时，还会用到硝酸、盐酸和氨水等酸碱试剂。制造工艺的酸碱废水主要来自芯片制造过程中的清洗工序。在封装工艺中，芯片在电镀和化学分析过程中采用酸碱溶液处理，处理后需要用纯水洗涤，产生酸碱洗涤废水。此外，在纯水站中也会用到氢氧化钠和盐酸等酸碱试剂对阴阳离子树脂进行再生处理，产生酸碱再生废水。酸碱废气洗涤过程中也会产生洗涤尾水。在集成电路制造企业中，酸碱废水呈现水量特别大的现象。一般酸碱废水和纯水站的酸碱再生废水，用酸碱中和处理。清下水循环冷却系统排水、纯水站浓缩水/水质较清洁，可直接排放。

含氟废水是半导体制造业产生的主要污染废水。氢氟酸由于其氧化性和腐蚀性成为氧化及刻蚀工艺中使用到的主要溶剂，工艺中含氟废水主要来自芯片制造过程中的扩散工序及化学机械研磨工序。在对硅片及相关器皿的清洗过程中也多次用到氢氟酸。所有这些过程都是在专用的蚀刻槽或清洗设备中完成的，因此含氟废水可以做到独立排放。按浓度可将其分为高浓度含氟废水和低浓度含氟废水，一般高浓度的含氟废水出水浓度可达 1000～1200mg/L。大多数企业对这部分废水进行回收利用，采用加石灰乳（或氯化钙）的方法进行絮凝沉淀处理。

有机废水，由于生产工艺的不同，有机溶剂的使用量对于半导体行业而言具有很大的差距。但是作为清洗剂，有机溶剂仍然广泛使用在制造封装的各个环节上。部分溶剂则成为有机废水排放。半导体行业用到的有机溶剂种类较多，且成分比较复杂，其中包括脂肪族、芳香族、醛类、酮类、酯类、醚类、氯代烃类等。参考美国 EPA 提供的 TTO（有毒有机物）的概念，半导体行业中使用到的有毒有机物应有以下 29 种（表 3-2）。

表 3-2　半导体行业中使用的 TTO 清单

1,2,4-三氯苯	1,2-二苯基联氨	四氯乙烯
1,3-二氯苯	邻苯二甲酸丁苄酯	三氯乙烯
乙苯	2,4,6-三氯苯酚	2,4-二氯苯酚
二氯甲烷	1,2-二氯乙烷	五氯酚
2-硝基苯酚	二氯溴甲烷	蒽
邻苯二甲酸二辛酯	1,2-二氯苯	异苯乙酮
甲苯	1,4-二氯苯	1,1-二氯乙烯
2-氯(苯)酚	1,1,1-三氯乙烷	四氯化碳
4-硝基[苯]酚	萘	1,1,2-三氯乙烷
邻苯二甲酸(二)正丁酯	苯酚	

半导体生产过程的刻蚀工序等会大量使用氨水、氟化铵，并且用高纯水清洗，由此产生高浓度的含氨废水排放，用次氯酸钠氧化法/吹脱法/硝化反硝化法处理。

研磨废水，包括化学机械研磨废水，用碱絮凝沉淀法处理。

在半导体封装过程中需要使用电镀工艺。芯片在电镀后要进行清洗，该过程中

会产生电镀清洗废水。主要为铜电镀工艺产生的含铜废水，用铜絮凝沉淀法处理。由于电镀中使用到其他一些金属，因此电镀清洗废水中会存在如铅、锡、镍、锌、铬等金属离子的排放。

(2) 废气产生

由于半导体工艺对操作室清洁度要求极高，通常使用风机抽取工艺过程中挥发的各类废气，因此半导体行业废气排放具有排气量大、排放浓度小的特点。废气排放也以挥发为主。表 3-3 给出了不同生产工艺排放的废气组成。这些废气排放主要可以分为四类：酸性气体、碱性气体、有机废气和有毒气体。

表 3-3 生产废气排放源及组成

废气来源	组 成
外延工序	SiH_4, $SiHCl_3$, SiH_2Cl_2, $SiCl_4$, AsH_3, B_2H_6, PH_3, HCl, H_2
清洗工序	H_2SO_4, H_2O_2, HNO_3, HCl, HF, H_3PO_4, NH_4F, NH_4OH 等
光刻工序	异丙醇，醋酸丁酯，甲苯，Cl_2, BCl_3, C_2F_6, C_3F_8, CF_4, SF_6, HF, HCl, NO, C_3H_8, HBr, H_2S 等
化学机械抛光	NH_4OH, NH_4Cl, NH_3, KOH, 有机酸盐
化学气相沉淀	SiH_4, SiH_2Cl_2, $SiCl_4$, SiF_4, CF_4, B_2H_6, PH_3, NF_3, HCl, HF, NH_3
扩散、离子注入	BF_3, AsH_3, PH_3, H_2, SiH_4, SiH_2Cl_2, BBr_3, BCl_3, B_2H_6
金属化工序	SiH_4, BCl_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, WF_6, TiF_4, SiF_4, AlF_3, BF_3, SF_6 等

酸碱废气主要来自于扩散、CVD、CMP 及刻蚀等工序，这些工序使用酸碱清洗液对晶片进行清洗。目前，在半导体制造工艺中使用最为普遍的清洗溶剂为过氧化氢和硫酸的混合剂。这些工序中产生的废气包括硫酸、氢氟酸、盐酸、硝酸及磷酸等的挥发气，用 NaOH 碱液喷淋吸收处理；碱性气体为工艺中使用氨水清洗芯片等过程的氨气，用 H_2SO_4 酸液喷淋吸收处理。

有机废气主要来源于光刻、显影、刻蚀及扩散等工序，在这些工序中要用有机溶剂对晶片表面进行清洗，表 3-2 中的有机物均属于挥发性或半挥发性有机物，其挥发产生的废气是有机废气的来源之一，主要成分为丙酮、异丙醇等有机物；同时，在光刻、刻蚀等过程中使用的光阻剂（光刻胶）中含有易挥发的有机溶剂，如醋酸丁酯等，在晶片处理过程中也要挥发到大气中，是有机废气产生的又一来源。

有毒废气主要来源于晶体外延、干法刻蚀及 CVD 等工序中，在这些工序中要使用多种高纯特殊气体对晶片进行处理，如硅烷（SiH_4）、磷烷（PH_3）、四氟化碳（CF_4）、硼烷、三氯化硼、AsH_3 等，部分特殊气体具有毒害性、窒息性、腐蚀性及可燃性，对人体健康危害很大，特种气体的事故过去数十年在半导体工业生产中屡有发生。但这些气体本身使用量极少。因此，在这些过程中产生的有毒废气用区域性废气处理系统（电加热/燃烧/洗涤/吸附）加中央废气洗涤塔处理。经过处理后有毒废气的排放浓度和排放量都非常小。

同时，在半导体制造的干蚀刻、化学气相沉积后的清洗过程中，需要大量使用

全氟化合物（PFCs）气体，如 NF_3、C_2F_6、CF_4、C_3F_8、CHF_3、SF_6 等，这些全氟化合物由于在红外光区有很强的吸收，而且在大气中长期停留，一般认为是造成全球温室效应的主要来源。目前在全球范围内的半导体企业正在针对这类物质进行减排。

与半导体制造工艺相比，半导体封装工艺产生的废气较为简单，主要是酸性气体、环氧树脂及粉尘。酸性废气主要产生于电镀等工艺；烘烤废气则产生于晶粒粘贴、封胶后烘烤过程；划片机在晶片切割过程中，产生含微量矽尘的废气。

(3) 固体废物产生

固体废物主要有：废水处理污泥，含氟废水处理污泥的主要成分为 CaF_2；一般固体废物，采用分类收集、存放的方法，交由有资质的专业单位统一处置；废过滤芯，包括区域性废气处理系统的干式吸附处理危险废物，由原生产厂回收；废试剂容器瓶，为玻璃或塑料制品，清洗后回用或由废品回收商回收；危险废物，包括扩散、离子注入产生的含砷废物和光刻（黄光区）产生的废弃含汞灯泡，分类收集、存放，交由有资质的专业单位统一处置。

(4) 废液产生

废液主要有：有机废液，包括匀胶、光刻、清洗、显影等废光刻胶；废显影液；废有机溶剂。废液一般采用分类收集、存放在相应的专用储罐中，交由有资质的专业单位统一处置（再生或焚烧）。

图 3-3、表 3-4 和图 3-4 分别给出了集成电路制造和封装过程主要生产工序材料消耗与污染物的排放情况。各主要污染物排放情况详见表 3-5 和表 3-6。

随着国内半导体生产企业的不断增加，在大力发展半导体行业的同时，如果忽视其带来的环境问题，势必将破坏我国的环境现状。近年来，半导体行业本身也通过工艺技术改进，不断采用清洁生产工艺，改善行业污染排放。半导体制造业是一个耗水量很大的行业，且制程中对水的要求非常高。目前，集成电路制造企业中一般都设有超纯水回用设备，使符合一定水质要求的废水进入循环利用系统，循环水利用率最高可以到达 90%以上。以集成电路制造为例，其清洗技术在过去的 30 多年里有了很大的改进。20 世纪 70 年代主要使用有机溶剂清洗晶片，从而对环境产生了很大的影响，到了 80 年代开始使用硫酸等酸碱溶液对晶片进行清洗，90 年代开发了可使用等离子氧进行清洗的技术。目前国内的集成电路制造企业中，使用量最大的是用于清洗的硫酸溶液，而有机溶剂主要是一些显影液、光刻胶、剥离液以及异丙醇溶液等。在集成电路封装方面，目前多数企业采用电镀的工艺，产生重金属对环境的污染。但现在，Intel 在上海的封装厂已不使用电镀工艺，从而不存在重金属对环境的影响。又如，在半导体工艺中使用了大量含氟气体（PFC），这些气体大部分属于温室气体，温室效应远远高于 CO_2。目前，在整个行业内部开展自愿性的 PFC 减排行动，通过化学品替代等方式，减少 PFC 气体的使用量。由此可以发现，半导体行业内目前使用的污染防治技术都是行业内普遍使用的成熟技术。半导体行业在本身的发展过程中，正逐步通过工艺改进、化学品替代等方式，

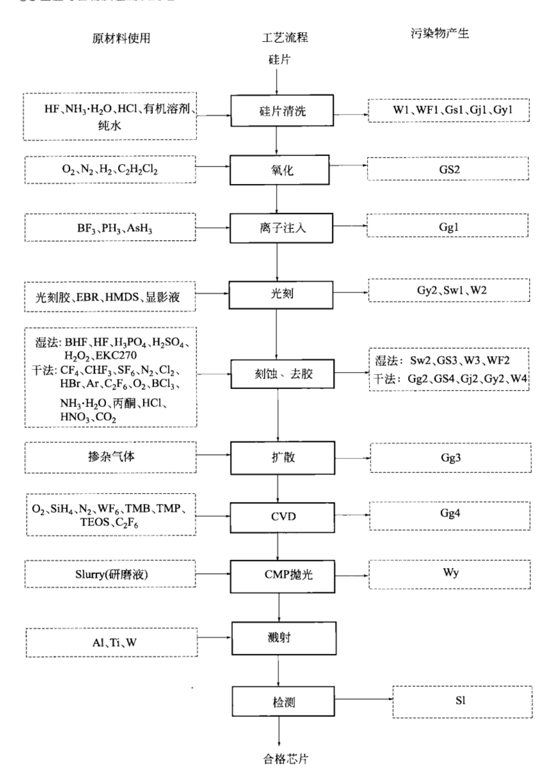


图 3-3 集成电路制造主要生产工序材料消耗与污染物排放示意图

表 3-4　集成电路制造工艺污染物排放情况

类别		编号	污染来源	产生的主要污染物种类
废水	酸、碱废水（以 W 表示）	W1	硅片清洗	碱性废水、酸性废水
		W2	光刻	废显影液
		W3	湿法腐蚀	含磷酸、硫酸废水
		W4	干法腐蚀	氨水、硝酸、盐酸废水
	含氟废水（以 WF 表示）	WF1	硅片清洗	含氢氟酸废水
		WF2	湿法腐蚀	含氢氟酸废水
	研磨废水（以 Wy 表示）	Wy	CMP 抛光	CMP 废水
废气	酸性废气（以 Gs 表示）	Gs1	硅片清洗	盐酸（挥发）
		Gs2	氧化	HCl（二氯乙烷转化）
		Gs3	湿法腐蚀	磷酸、硫酸（挥发）
		Gs4	干法腐蚀	硝酸、盐酸（挥发）
	碱性废气（以 Gj 表示）	Gj1	硅片清洗	氨水挥发
		Gj2	干法腐蚀	氨水（挥发）
	有机废气（以 Gy 表示）	Gy1	硅片清洗	丙酮、异丙醇等有机溶剂废气
		Gy2	干法腐蚀	
	工艺废气（以 Gg 表示）	Gg1	离子注入	掺杂气体尾气
		Gg2	干法腐蚀	特殊气体尾气
		Gg3	扩散	掺杂气体尾气
		Gg4	CVD	掺杂气体尾气

表 3-5　2007 年全国半导体行业废水的排放情况

范围	废水排放量 /（万吨/a）	COD 排放量 /（t/a）	氨氮排放量 /（t/a）
半导体器件①	3110.3	3850.8	808.4
全国工业	246600	5111000	341000
占全国工业比例/%	1.26	0.08	0.24

① 仅统计集成电路制造行业的排放情况。

表 3-6　2007 年全国半导体行业废气排放情况

范围	废气排放量 /（亿立方米/a）	硫酸雾排放量 /（t/a）	氯化物排放量 /（t/a）	氟化物排放量 /（t/a）
半导体器件①	1064.84	524.0	933.6	106.5
全国工业	388169	—	—	—
占全国工业比例/%	0.27	—	—	—

① 仅统计集成电路制造行业的排放情况。

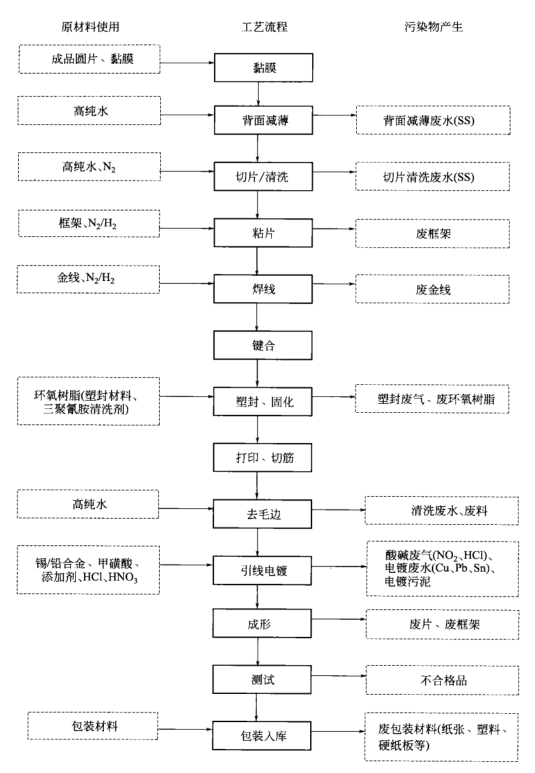


图 3-4 封装主要生产工序材料消耗与污染物排放示意图

减少对环境的影响，而这也遵循目前全球提倡以环境为前提进行工艺、产品设计的发展趋势。

3.2.4　主要国家、地区及国际组织相关标准

3.2.4.1　美国半导体行业污染物排放标准

（1）美国半导体行业大气排放标准

美国环保局（EPA）于2002年5月8日发布了美国半导体行业有害大气污染物排放标准的草稿，听取公众意见，并于2003年5月22日发布了最终稿。该标准适用于半导体制造行业，包括硅晶棒生长、半导体晶圆制造、半导体测试和封装。适用的工业分类为美国工业分类标准（SIC）3674或NAICS 334413。

标准认为晶体生长、半导体芯片制造、半导体测试和封装过程及在半导体制造点的研究与开发中置于工艺中的通风口和储存罐是有害大气物（HAP）的排放源。其中超过90%的HAP排放来自于通风口。氯化氢（HCl）、氟化氢（HF）、乙二醇醚、甲醇和二甲苯的排放占HAP总排放的90%以上，因此认为它们是主要的HAP排放物。

标准对新建企业和现有企业的排放要求一致。标准要求对工艺中通过通风口排放的有机HAP削减其总量的98%，或者将其排放控制在20mL/m^3或以下；对工艺中通过通风口排放的无机HAP削减其总量的95%，或者将其排放控制在0.42mL/m^3或以下；对体积大于等于1500L的储存罐排放的无机HAP削减其总量的95%，或者将其排放控制在0.42mL/m^3或以下。此外，若企业安装了污染处理设备，而HAP的进口浓度小于等于20mL/m^3时，企业可提供设计评估（design-evaluation）证明达到标准要求的削减率。

现有企业自2003年5月22日起3年内需达到该标准；新建企业和在建源自建成之日或2003年5月22日起达到该标准。

（2）美国半导体行业水排放标准

美国水环境标准根据不同工业行业的工艺技术、污染物产生量水平、处理技术等因素确定各种污染物排放限值。环保法规40CFR的第I章环境保护第N子章为出水限值准则和标准。其中第469分部是有关电子行业的水排放标准，即“电和电子部件点源类（Electrical and Electronic Components Source Category）”。它分为四个子分部：子分部A——半导体类；子分部B——电子晶体类；子分部C——阴极射线管类；子分部D——发光物类，对这四种产品在生产过程中产生的废水排放分别制定了排放限值和标准。

子分部A是针对半导体行业制定的排放标准（表3-7），适用于除阴极溅镀、蒸镀和电镀以外的半导体工艺中产生的废水。主要控制因子为：总有毒有机物（total toxic organics，TTO）、氟化物和pH。子分部B则针对电子晶体类产品生产

的排放标准（表 3-8），控制因子增加了砷和总悬浮物。在控制手段上，按最佳实用技术（BPT）、最佳可得技术（BAT）、现有企业预处理标准（PSES）、新建企业实施标准（NSPS）、新建企业预处理标准（PSNS）和常规污染物最佳控制技术（BCT）分别制定了标准。

表 3-7 美国电子行业水排放标准自分部 A——半导体行业

控制技术标准	TTO/(mg/L)		总氟化物/(mg/L)		pH 值	
	日最大值	连续 30 天的日平均值	日最大值	连续 30 天的日平均值	日最大值	连续 30 天的日平均值
BPT	1.37	不适用	—	—	6～9	6～9
BAT	1.37	不适用	32	17.4	6～9	6～9
PSES	1.37	不适用	—	—	—	—
NSPS	1.37	不适用	32	17.4	6～9	6～9
PSNS	1.37	不适用	—	—	—	—
BCT	—	—	—	—	6～9	6～9

表 3-8 美国电子行业水排放标准自分部 B——电子晶体行业

控制技术标准	TTO/(mg/L)		总氟化物/(mg/L)		砷/(mg/L)		TSS/(mg/L)		pH 值	
	日最大值	连续 30 天的日平均值	日最大值	连续 30 天的日平均值	日最大值	连续 30 天的日平均值	日最大值	连续 30 天的日平均值	日最大值	连续 30 天的日平均值
BPT	1.37	不适用	32	17.4	2.09	0.83	61	23	6～9	6～9
BAT	1.37	不适用	32	17.4	2.09	0.83	—	—	—	—
PSES	1.37	不适用	—	—	2.09	0.83	—	—	—	—
NSPS	1.37	不适用	32	17.4	2.09	0.83	61	23	6～9	6～9
PSNS	1.37	不适用	—	—	2.09	0.83	—	—	—	—
BCT	—	—	—	—	—	—	61	23	6～9	6～9

3.2.4.2 德国半导体元件生产废水排放标准

德国废水排放法令由德国联邦环境、自然保护与核安全部颁布。该法令针对排入接纳水体点源的废水排放。其附录中给出了共 46 个不同点源（行业）的废水排放标准。其中第 54 项为针对半导体部件生产制定的排放标准。适用范围是半导体部件和太阳能电池生产过程产生的废水，包括预处理、中间处理和后期处理，但不适用于来自间接冷却系统或工艺用水处理系统（包括使用膜技术生产超滤水）产生的废水。该标准对排放点、废水混合前以及废水产生点分别制定了标准。主要控制因子有：可吸附有机卤素（AOX）、砷、苯及其衍生物以及铅、铬、铜、镍、银、锡、硫化物、氰化物和氯等。针对不同性质的废水有不同的控制因子。表 3-9 是生产废水与其他水混合前要求达到的标准。

此外，该标准另行规定了电镀废水应达到的排放标准（表 3-10）。

表 3-9　生产废水与其他水混合前要求达到的标准

污染物	合格随机样本(qualified random sample)或 2h 混合样本/(mg/L)	随机样本/(mg/L)
可吸附有机卤素(AOX)		0.5
砷	0.2	—
苯及其衍生物	0.05	—

表 3-10　电镀过程废水标准

污染物	随机样本/(mg/L)	污染物	随机样本/(mg/L)
铅	0.5	银	0.1
总铬	0.5	锡	2
六价铬	0.1	硫化物	1
铜	0.5	挥发性氰化物	0.2
镍	0.5	游离氯	0.5

3.2.4.3　世界银行《污染预防和削减手册》的相关标准

世界银行《污染物预防和削减手册》给出了代表世界银行通常可接受的排放物水平，应用于世界银行集团进行项目决策，关于半导体企业的废水排放标准见表 3-11，废气排放标准见表 3-12。

表 3-11　世界银行废水排放标准

项　目	标准	项　目	标准
pH 值	6-9	总氯碳化合物和氢氯碳化合物/(mg/L)	0.5
TSS/(mg/L)	50(月平均为:20)	总金属/(mg/L)	10
		砷/(mg/L)	0.1
BOD/(mg/L)	50	六价铬/(mg/L)	0.1
油脂/(mg/L)	10	镉/(mg/L)	0.1
磷/(mg/L)	5	铜/(mg/L)	0.5
氟化物/(mg/L)	20	铅/(mg/L)	0.1
氨氮/(mg/L)	10	汞/(mg/L)	0.01
总氰化物/(mg/L)	1	镍/(mg/L)	0.5
自由氰化物/(mg/L)	0.5	锡/(mg/L)	2.0

注：该废水标准适用于直接排到地表水。

表 3-12　世界银行关于电子制造业的废气排放标准

类别	氯化氢	氟化氢	磷化氢	砷	VOC
最大值(标准状况)/(mg/m^3)	10	5	1	1	20

3.2.4.4　中国台湾半导体制造业空气污染管制及排放标准

中国台湾于 1999 年 1 月 6 日发布了《半导体制造业空气污染管制及排放标准》，并于同年 4 月和 2002 年 10 月进行了两次修正。该标准适用于半导体制造业，即指从事集成电路晶圆制造、晶圆封装、磊晶、光罩制造、导线架制造等作业者。但对一些原料年用量较小的生产者，不适用该标准。

标准主要涉及的污染因子为挥发性有机物 VOC（以甲烷计）、三氯乙烯、硝酸/盐酸/磷酸/氢氟酸和硫酸。以削减率制定了排放标准，同时也给出总排放量的标准，两者供选择，详见表 3-13。

表 3-13　中国台湾半导体行业大气排放标准

空气污染物	排　放　标　准
挥发性有机物	排放削减率应大于 90%或工厂总排放量应小于 0.6kg/h(以甲烷为计算基准)
三氯乙烯	排放削减率应大于 90%或工厂总排放量应小于 0.02kg/h
硝酸、盐酸、磷酸及氢氟酸	各污染物排放削减率应大于 95%或各污染物工厂总排放量应小于 0.6kg/h
硫酸	排放削减率应大于 95%或工厂总排放量应小于 0.1kg/h

3.3　印制电路板生产过程产生的毒害物质

3.3.1　电子铜箔材料生产

电子级铜箔（纯度 99.7%以上，厚度 5～105μm）是覆铜板（CCL）及多层印制电路板、锂离子电池生产等领域重要的材料，95%以上用于 PCB 行业。近年来，电子信息产业快速发展，电子级铜箔的使用量逐年大幅提高。有关专业机构预测，到 2015 年，我国电子级铜箔国内需求量将达到 30 万吨，中国将成为世界印刷电路板和电子铜箔的最大制造基地。

电子铜箔制造的工艺过程都大致包括电解液制备、原箔制造、表面处理、分切加工以及相关的检测控制等工序。基本工艺流程如图 3-5 所示。

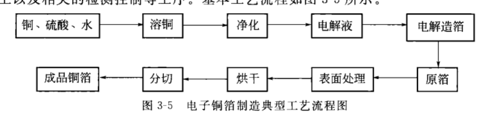


图 3-5　电子铜箔制造典型工艺流程图

① 电解铜采用硫酸铜电解液，电解液制备是电子铜箔生产的第一道工序，所用的原料铜料有电解铜、裸铜线、铜元杆、铜米等。就是将清洗的铜料及硫酸、去离子水投入溶铜罐中，向罐内鼓入压缩空气，在加热的条件下，经过一系列氧化反应过程，形成硫酸铜水溶液，化学方程式如下：

$$2Cu+O_2+2H_2SO_4 = 2CuSO_4+2H_2O$$

经一系列过滤净化，制备出成分合格、纯净度很高的电解液供电解用。

② 在阴极辊上电解沉积出铜层，阴极辊连续旋转，铜箔连续剥离，便可以得到连续不断的原箔。

③ 原箔必须经过表面处理后方能使用。表面处理主要分为粗化、固化、双面高温防氧化处理。粗化工艺是在铜箔的粗糙面沉积氧化铜镀层，以增加铜箔毛面比表面积，提高铜箔和板材（玻璃布板等）的粘接强度；固化工艺就是在粗化的毛面进行镀铜或镀锌，加固铜箔疏松粗糙的表面并形成枝状（或蘑菇状）颗粒，增强其粘接强度的热稳定性；高温防氧化处理就是在含铬酸及特殊添加剂的溶液中，对铜箔的光面和毛面进行电化学钝化，防止铜箔因氧化而变色。

整个制造过程产生的废水中主要污染物为 COD、SS、总铜、总锌、总铬、六价铬、总镍、总磷；废气中主要污染物为硫酸雾、铬酸雾。

3.3.2 覆铜板材料生产

我国覆铜板材料的生产规模已位居世界首位。2008 年年销售额约为 276.8 亿元，同比增长 4.06%。其中刚性 CCL（覆铜板）的总产量为 29150 万平方米，同比增长 7.96%，销售额达 267.3 亿元；挠性覆铜板产量约 1280 万平方米，较上年增长 28%，销售收入为 95488 万元。2008 年覆铜板的出口量为 12.67 万吨，同比下降 10.22%。全国从事覆铜板生产制造的企业共有约 100 余家，其中产能达到年产 300 万平方米以上的有 40 多家，80%分布在华东（江苏、浙江、上海市等）、华南（广东省、深圳市）等地区，大部分是外资或中外合资企业。

作为 PCB 的基板材料，覆铜板制造过程在 2.2.2 中已介绍过。整个生产工艺属于无水工艺，生产流程不会产生污水。生产过程产生的污染物主要在废气方面，较多来自于使用有机溶剂的挥发，采用焚烧法处理。废气中污染物主要包括：VOC、氮氧化物、氯气、氨气。另外，由于焚烧采用重油、柴油或天然气作为燃料，废气中还会产生二氧化硫污染物。

3.3.3 印制电路板生产环境污染

PCB 基本生产流程在第 2 章有较为详细的说明，制造工艺流程长，应用原材料品种多，涉及金属、高分子树脂、化学溶液等，加工过程又消耗大量水和电资源，产生多种污染物，成分复杂，处理难度较大。

如以一个大型的月产量 3 万平方米多层 PCB 的工厂为例，大约每月耗用水 9 万吨，用电约 450 万千瓦时，耗用金属铜约 18t。每月会排放废水约 7 万吨，另外还产生含金属铜等污染物的废液近 1 千吨，还有含铜废基板和泥渣约 100 多吨，需要回收处理。这些废水如不经处理就排放掉，既污染环境，又造成资源浪费，危害人们身心健康。因此在印制电路板生产过程中的废水处理和铜及贵金属的回收应该是印制电路板工厂不可缺少的组成部分。但是目前的状况是，有不少厂家，特别是一些中小厂家，还没有对废水进行处理或者只是简单地进行酸碱中和就排放掉，从而对环境造成严重污染。所以对印制电路板生产的环境管理和污染控制及金属的回收应引起足够的重视。

印制电路板生产过程中产生污染物的主要工序如下。

① 单面和双面PCB生产中印刷抗蚀电路图形和多层PCB生产中光化学成图形过程以及印制阻焊油墨过程产生的有机废水，包含有机抗蚀剂（干膜、油墨类）、感光剂、着色剂等，会影响COD指标。

② 蚀刻采用酸性氯化铜蚀刻液或碱性氯化铜蚀刻液除去板面暴露的铜箔，产生的废水和漂洗水含有大量铜和氨、少量铅锡等。

③ 显影和去膜工序产生的碱性废水含有大量有机光致抗蚀剂，是COD严重的有机废液；在废显影液和废定影液中有银和有机物。

④ 化学沉铜与电镀铜产生含铜废水。

⑤ 电镀或化学镀镍、金、锡、铅等金属产生含金、镍、锡、铅和微量氰化物废水。

⑥ 内层氧化工序产生的废水含有铜、亚氯酸钠、碱液、COD等。

⑦ PCB生产中都要经过水清洗，排放的清洗基板废水含有少量有机物与金属离子，这是板面残留油墨类有机物和附带的金属离子。

⑧ 从湿法加工车间排放到空气中的酸雾、氯化物和氨。

⑨ 基板被切削、钻孔和外形加工等机械加工工序产生噪声及粉尘。

⑩ 基板边角料及印制板废板，含金属铜和环氧树脂、玻璃纤维等非金属材料。

印制板废水是生产过程中的清洗水，包括含金属离子（主要为铜）废水、含金属络合物（铜络合物）废水、含水溶性油墨或干膜等有机物废水。废水污染物控制指标主要就是铜、COD等含量。其他成分在综合废水中含量极微，如镍、氰等正常情况下不会超过国家排放标准。含铜及含重金属废水的处理技术主要包括化学沉淀法、离子交换法、电解法、蒸发回收法、电渗析法和反渗透法等。

酸性废气主要是酸性蚀刻工序排出的氯化氢，主要用稀NaOH溶液吸收；碱性废气主要来源于碱性蚀刻工序中的氨气，一般用稀H_2SO_4（1∶4）来吸收；有机废气主是印刷过程中的高分子油墨印料、有机溶剂或稀释剂在常温或加热过程中挥发，在光化学的作用下极易产生光化学烟雾。常用填充式洗涤塔采用清水喷淋洗涤，或者和酸碱化学废气处理塔合并使用。粉尘通常采用袋式除尘器收集处理。

废渣泥主要有两部分：一部分是有机抗蚀剂或油墨渣，目前无利用价值，采用焚烧法处理掉；另一部分是废水污泥，经压滤呈固态状，其中有少量金属铜可回收。

印制电路板行业要执行国家降耗减排政策，实现清洁生产，首先是减量化(reduce)，减少能源和原材料耗用量，消除或减少有毒有害化学品的使用量，用消耗少、效率高、无污染或少污染的工艺、设备替代落后的工艺、设备。如覆铜箔层压板中取消会致癌的溴化物阻燃剂，由无卤覆铜板代替；印制板表面取消含铅的锡铅合金涂层，由无铅保护涂层代替。另外，PCB电镀工艺这项主要技术，包括化学镀铜、电镀铜、电镀锡铅合金、电镀镍和电镀金等，都用无氰电镀替代。传统化学沉铜中有害物质甲醛被替代等。

实施清洁生产，其次是再使用（reuse），最大限度地利用能源和原材料，实现物料最大限度的厂内循环。突出的是印制板生产需要大量的水和电。节水方法可以是工艺技术改进，减少印制板湿处理工序，如加成法工艺就不需蚀刻水洗工序。还有改进设备设施，如清洗水采取逆流漂洗、冷却水的回用以及把废水经去除杂质处理后回用等。生产中用电主要有加热烘干固化、热压等工序，还有厂房的冷热空调系统消耗大量的电能。清洁生产就要选用节能型设备和工艺，如用红外线加热器代替普通的电加热器，用快速光固化型油墨代替热固化型油墨等。对于空调系统按不同区域分段控制，宽严区分，达到节约能耗的目的。

实施清洁生产，再次是资源化（recycle），把最终产生的有限的废弃物再次变成资源，得以回收利用。PCB 生产产生的废弃物主要有报废印制板和基板废料。回收利用废弃 PCB 不但可以减少对环境的影响，而且可集中回收、加工得到铜等金属，非金属材料可用于建材或绝缘材料的填充料。另外，蚀刻废液和电镀废液都含有铜等金属，完全可以通过电解、置换、还原、吸附等方法提取金属物。

3.4　电子元件生产过程产生的毒害物质

电子元件指电子电路中具有某种独立功能（对电路中电压和电流进行控制、变换和传输等）的单元。主要的电子元件一般包括：电容器、电阻器、电位器、电感器、电子变压器、控制元件、电子敏感元件和传感器等。中国电子元件行业在经历了 2002～2004 年的高速增长后近年来发展稳定，产品产量占全球总产量的 30%左右，位居世界前列。2007 年世界电子元件总销售收入约为 3000 亿美元，我国电子元件总销售收入为 6586 亿元，约占全球电子元件总销售收入的 31%；2007 年世界电子元件总产量约为 30000 亿个，我国电子元件总产量为 9906 亿个，约占全球电子元件总产量的 33%。2008 年我国电子元件产量达到 14994.24 亿个，2009 年达到 15712.44 亿个。根据 2010 年电子信息产业统计公报，2010 年电子元器件行业销售产值分别增长 29.4%和 39%，出口交货值增长 26.2%和 41.7%，利润增长 61%和 207.4%，成为拉动全行业增长的主要力量。电子元件生产企业主要集中于长三角及珠三角地区。

3.4.1　电容器生产

电容器是两个金属电极中间夹一层绝缘电介质所构成的元件。当两个极板间加上电压时，电容就储存电荷，将两极短路则电荷消失。所以电容器是一种储存电能元件，具有充放电特性和隔直流、通交流的能力。电容器按电解质可分为有机介质电容器、无机介质电容器、电解电容器、气体介质电容器等。

3.4.1.1 有机介质电容器

（1）主要原料

① 介质材料 浸渍电容器纸张的浸渍料：纯地蜡、电容器油、聚异丁烯、凡士林、十二烷基苯、蓖麻油；电容器纸。塑料薄膜：聚丙烯（PP、PPCl，箔式电容器用光滑薄膜；PPR，浸渍全膜电容器用双面粗化薄膜；PPTS，金属化电容器用电晕处理薄膜）、聚苯乙烯、聚四氟乙烯、聚酯、聚碳亚胺、聚偏氟乙烯、醋酸纤维素。

② 导电材料 电极：铝箔、铝钛合金线、锌、锡。引出线材料：圆铜线、镀锡铜包钢线、纯铜带和纯铜箔。芯子端面喷涂材料：铅锡锌焊料、铅锡焊料、铝线、锌线。

（2）典型工艺流程

如图 3-6 所示。

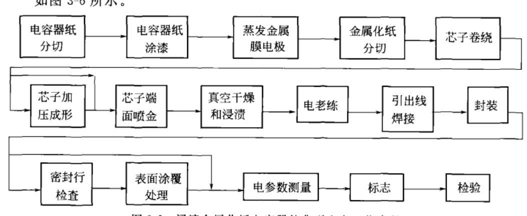


图 3-6 浸渍金属化纸电容器的典型生产工艺流程

（3）环境污染的可能来源

电容器的金属零件在装配前必须要严格加以清洗，以除去油污和金属氧化物。清洗一般是碱去油、酸腐蚀；电极环要进行抛光处理、去边缘毛刺及降低表面粗糙程度。抛光电解液典型配方：磷酸（相对密度 1.7）1000mL、Cr_2O_3 180～200g。

除以上污染外，流程各环节中无明显的污染来源。但对于废弃的电容器应有管理办法。

3.4.1.2 铝电解电容

铝电解电容器是目前应用最多的一种电解电容器，显著优点是电容量大、体积适中、价格低廉。

（1）主要原料

①铝箔——阳极用铝箔：高纯铝（99.99%）。阴极用铝箔：从价格方面考虑用铝箔，现在开始有采用掺入铜、锰、铁等成分的铜铝合金。②铝线（99.93%～99.99%的高纯铝）。③铝板和铝带（99.0%～99.5%的工业纯铝）。④电解电容器纸：长纤维的木浆纸（牛皮纸），短纤维的麻线纸或棉浆纸。⑤封口橡胶：天然橡

胶、三元乙丙橡胶和丁基橡胶。⑥镀锡铜包钢线。⑦化学试剂——铝电解电容器用酸：硼酸、磷酸、已二酸、甲酸、顺丁烯二酸、2,4,6-三硝基苯酚、邻苯二甲酸、苯甲酸、琥珀酸、泌脂酸、柠檬酸。铝电解电容器用碱：乙胺、乙胺醇、乙二醇胺、二乙基羟胺、三乙醇胺、二正丙胺、三正丙胺、萘二胺、吗啉、苯甲胺。铝电解电容器用溶剂：乙二醇、甘油、乙二醇甲醚、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、*N*-乙基甲酰胺、*N*,*N*-二乙基甲酰胺、二甲亚砜、γ-丁内酯、环氧乙烷。⑧黏胶带和纸带：聚酯胶带、聚丙烯胶带、皱褶热胶带、纸带。⑨聚氯乙烯（PVC）热缩套管。

（2）典型工艺流程

如图 3-7 所示。

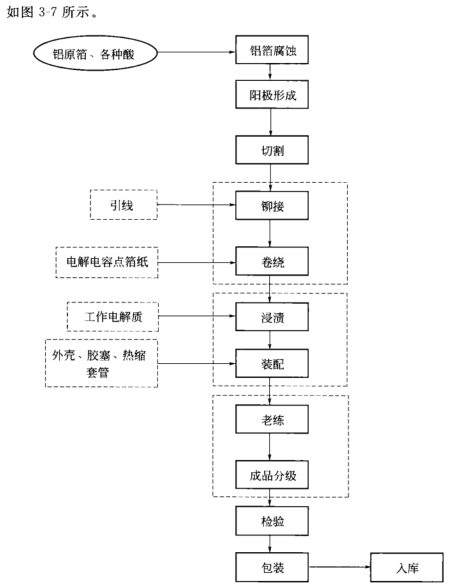


图 3-7　铝电解电容的典型生产工艺流程

（3）环境污染的可能来源

除电容器的金属零件在装配前有需清洗的共同特点外，在腐蚀时会产生盐酸雾；在装配密封时，会产生恶心气味的胺类污染物，其他流程中无明显的污染来源，但对于废弃的电容器应有管理办法。

3.4.1.3 钽电解电容

钽电解电容器以纯度很高的金属钽粉压成钽片作为正极放在真空中烧结，再用电化学腐蚀方法在钽片上形成氧化钽薄膜，然后在介质薄膜上沉积一层固体二氧化锰为电解质，其外喷涂金属形成负极，外加封装。钽电解电容器具有体积小、容量大、漏电流小、耐压高、性能稳定可靠、寿命长、工作温度高等优点，但价格贵，主要用于技术指标要求较高的电路中。

（1）典型工艺流程

如图 3-8 所示。

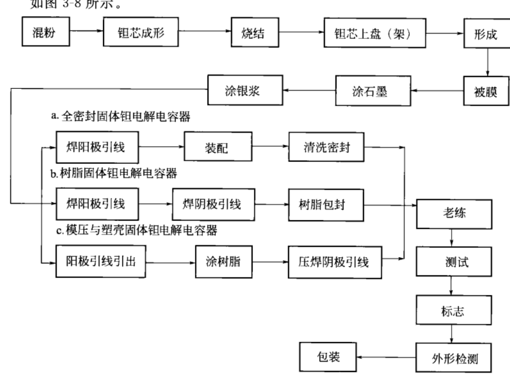


图 3-8 钽电解电容的典型生产工艺流程

（2）环境污染的可能来源

除电容器的金属零件在装配前有需清洗的共同特点外，没有其他特征污染物。

3.4.1.4 云母电容器

云母电容器以云母片为介质，以金属箔片为电极，外部用胶木粉制成。它的电容一般较小，但绝缘电阻高，介质损耗小，耐高温，电容精确度高，常用于高频振荡电路中的回路电容或标准电容。

（1）主要原料

主要原料为云母，加工过程如图 3-9 所示。

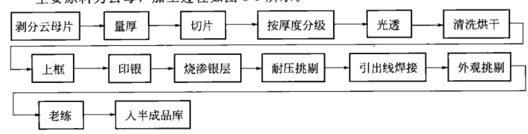


图 3-9　云母的加工工艺流程

（2）典型工艺流程

如图 3-10 所示。

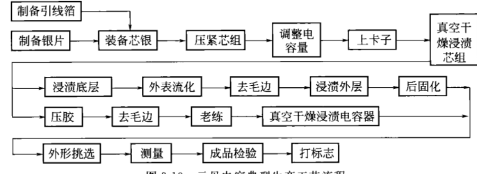


图 3-10　云母电容典型生产工艺流程

（3）环境污染的可能来源

除电容器的金属零件在装配前有需清洗的共同特点外，没有其他特征污染物。

3.4.2　电阻器

电阻是最常用、最基本的电子元件之一，利用电阻对电能的吸收作用可在电路中分配电能，稳定和调节电路中的电流及电压。

（1）薄膜电阻

薄膜电阻的典型生产工艺如图 3-11 所示。除清洗的油污及洗涤剂和废弃电阻外，无明显的污染来源。

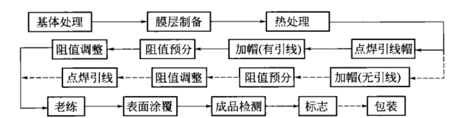


图 3-11　薄膜电阻的典型生产工艺流程

（2）玻璃釉电阻器

玻璃釉电阻器的典型生产工艺流程如图 3-12 所示。除清洗的油污及洗涤剂和废弃电阻外，无明显的污染来源。

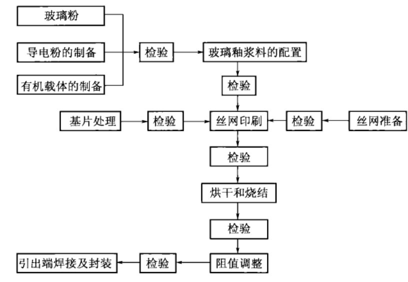


图 3-12 玻璃釉电阻的典型生产工艺流程

（3）金属箔电阻器

① 金属箔电阻器的典型生产工艺流程如图 3-13 所示。

② 环境污染的可能来源：除清洗的油污及洗涤剂和废弃电阻外，还有刻蚀、显影过程产生污染。

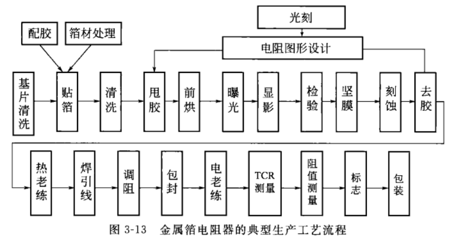


图 3-13 金属箔电阻器的典型生产工艺流程

3.4.3 电位器

（1）主要原料

主要原料是浆料，浆料是由具有导电链枝结构物质、填料和载体等性能的材料按阻

值及使用技术要求不同，以不同比例配制而成的悬浮液。浆料的组成如图3-14所示。

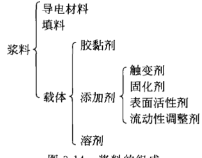


图 3-14　浆料的组成

（2）制版（正片制作）流程、电阻体印刷工艺如图 3-15 和图 3-16 所示。

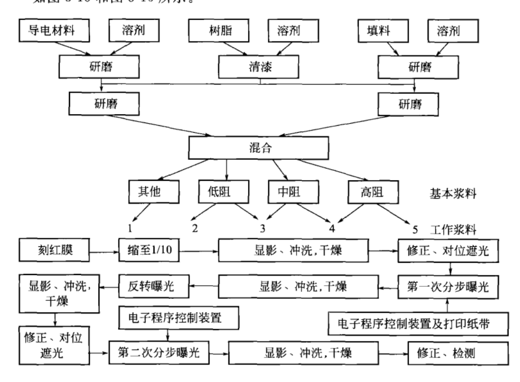


图 3-15　制版（正片制作）流程

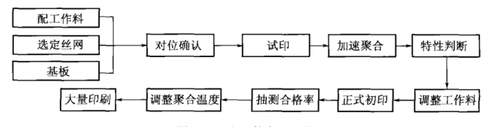


图 3-16　电阻体印刷工艺

(3) 环境污染的可能来源

浆料的配制过程会有溶剂挥发，显影、清洗过程会有污染物产生。电阻体生产用的是贵金属原料，除废弃电位器外，无其他固体废弃物。

3.4.4 电感器

电感器是根据电磁感应原理制作的元件。

(1) 主要原料及工艺

① 浸渍 材料：提纯地蜡、聚苯乙烯15%溶于85%苯、3201 酚醛清漆（用酒精稀释至相对密度 0.88～0.9)、聚乙烯醇缩醛胶、有机硅 W30-7。

② 包封 电感器包封配方见表 3-14。

表 3-14 电感器包封配方

配方	材 料	用量	配方	材 料	用量
配方 1	618 环氧树脂	10 质量份	配方 3	二氧化钛	10～20g
	白炭黑	0.7 质量份		590(固化剂)	15～30g
	南大-42	0.2 质量份		白炭黑	15～30g
	651 聚酰胺	3 质量份		三乙醇胺	30～40 滴
配方 2	酚醛粉木包封料(FWKF-10)	100g		618 环氧树脂	100g
	无水乙醇	15～25g		二甲苯	15～25g
	丙酮	100～125g		石英粉	100～125g

③ 灌封 电感器灌封配方见表 3-15。

表 3-15 电感器灌封配方

方 法	材 料		用量/质量份	方 法	材 料		用量/质量份
室温硫化硅橡胶	配方 1	107 硅橡胶	100	环氧树脂灌注	配方 1	高温固化环氧树脂	100
		南大-42	2			634 环氧树脂	25
		正桂酸乙酯	5			304 聚酯树脂	45
		二丁基二月桂酸锡	0.5			苯二甲酸酐	适量
		色素	适量			高频瓷粉	适量
						色素	适量
	配方 2	103-1 硅橡胶	100		配方 2	室温固化环氧树脂	100
		南大-42	0.5			618 环氧树脂	30
		二丁基二月桂酸锡	0.7			651 聚酰胺	适量
		色素	适量			高频瓷粉	适量
						色素	适量

(2) 环境污染的可能来源

包封过程中有有机废气产生，如二甲苯、丙酮等。此外，固体废弃物方面有废弃电感器，其他过程基本上没有特殊的工艺产生污染。

3.4.5　电子变压器

电子变压器可以对交流电进行电压变换或阻抗交换等，可以传输信号、隔直流电等。变压器一般由磁性材料、导电材料、绝缘材料组成，主要涉及的都是线圈、铁芯的制造，主要污染在最后的封灌之类的过程，大致和之前叙述的差不多。

3.4.6　敏感元件

敏感元件指能够灵敏地感受某种物理、化学、生物的被测变量并做出响应的元件。它是传感器中能直接感受被测量的部分，是传感器的核心元件。敏感元件可以按输入的物理量来命名，如热敏、光敏、（电）压敏、（压）力敏、磁敏、气敏、湿敏元件。

（1）单晶热敏电阻器的制造

① 单晶热敏电阻器的制造工艺流程　如图 3-17 所示。

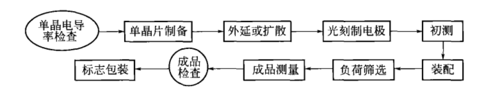


图 3-17　单晶热敏电阻器的制造工艺流程

锗、硅单晶热敏电阻器常用的电极材料见表 3-16。

表 3-16　锗、硅单晶热敏电阻器常用的电极材料

单晶材料	n 型电极材料	p 型电极材料	单晶材料	n 型电极材料	p 型电极材料
Si	Ag-Al-As Ag-Al-Sb Au-As；Au-Sb	Al Al-Ga Al-Sn	Ge	Sn；Sn-Sb Sn-As；Pb-Sb	In；In-Pb In-Ga；Au-Ga

② 污染情况　这个步骤主要是在高真空（10^{-6}Pa）条件下进行，这样污染不是很大。

（2）单晶型锑化铟霍尔元件的制造

砷化镓霍尔元件是一种采用半导体材料砷化镓（GaAs）单晶制作的磁电转换元件，可将磁场强度信号线性地转换成电压信号输出。

① 工艺流程　单晶型锑化铟霍尔元件的制造工艺流程如图 3-18 所示。腐蚀：1∶1 配置的氟化氢铵和过氧化氢溶液，加入少量的 $FeCl_2$。最后用 CP_4 抛光。



图 3-18　单晶型锑化铟霍尔元件的制造工艺流程

② 主要污染物及其来源

a. 废气　腐蚀过程有少量 HF 气体产生。

b. 废水　清洗产生的油脂，腐蚀产生含 Fe^{2+}、F^-、Cl^- 的废水。

3.4.7 电子元件行业排污现状

电子元件行业废气排放主要涉及的污染物为：苯、甲苯、二甲苯、异丙醇、非甲烷总烃、颗粒物、铅尘、锡尘、氯化氢、氟化物、硫酸雾、NH_3 等指标。上述监测对象中，颗粒物、铅尘、锡尘等主要是一些小部件装配及元件中的引线焊接等工序，氟化物、NH_3 则主要在蚀刻时产生，而有机污染物则主要在点胶、涂布和清洗等工序中产生。污水排放主要涉及指标为：pH、COD_{Cr}、悬浮物、总铜、总镍、氟化物、氨氮、石油类、砷、TTO 等。电子元件行业的污染物处理技术较为成熟，大多数技术设备及处理方法多被广泛应用于各企业的污染控制中。

3.5 显示器件生产过程产生的毒害物质

电真空器件、平板显示器件及光电子行业产品众多。目前，我国规模以上电真空企业大约有 690 家，规模以上光电与显示器件企业 3328 家。截止到 2009 年，对环境污染较大的 CRT 行业，年产值大约 640 亿，光电子行业 LED 国内产值大约 700 亿元，平板显示器行业的 TFT-LCD 产值大约 6800 亿元。

3.5.1 电真空器件生产污染情况

电真空器件指电子热离子管、冷阴极管或光电阴极管及其他真空电子器件以及电子管零件产品。包括：电子管中的收讯放大管、锁式管、发射管、超高频管、稳定管等产品；电子束管中的黑白显像管、彩色显像管及其他电子束管、离子管、射线管、X 射线管、真空开关管及配件等；点光源中的高压钠灯、卤素灯、汽车用灯、日光灯、节能灯等。

20 世纪 80 年代彩色电视机和计算机显示器行业的增长，引起电真空器件业的迅猛发展。20 世纪电真空器件（CRT）占领导地位；21 世纪由于新型平板显示器的快速增长，CRT 需求增长缓慢，有不少 CRT 生产企业已经停产或实现产品转型。

彩色显像管已经成为电真空器件代表产品。虽然微波管、X 射线管等产品有所发展，但与彩色显像管业相比可忽略不计。自 20 世纪 80 年代初我国引进的第一条彩色显像管生产线开始，我国已由彩色显像管进口大国变成世界最大的彩色显像管生产基地和出口国。目前我国彩色显像管生产线总共约 65 条，生产能力在 9000 万台/年，占全球彩色显像管市场的 1/3 以上。

虽然电真空企业涉及的产品众多，每种产品的工艺过程不尽相同，但生产工艺

过程中常用主要化学物质却基本相同，而这些化学物质恰恰是形成污染的源头，表 3-17～表 3-19 分别给出了电真空行业常用的化学类物质和重金属类物质。

表 3-17　电真空行业常用酸碱类化学物质

名称	化学式	用途	形成的污染因子
氢氟酸	HF	玻璃清洗	pH、F
盐酸	HCl	通用	pH
硫酸	H_2SO_4	通用	pH
硝酸	HNO_3	玻璃清洗	pH、硝酸盐氮
磷酸	H_3PO_4	通用	pH、磷酸盐
草酸	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	涂屏、蒸铝	pH
氨基磺酸	$SO_2(OH)NH_2$	涂屏工艺	NH_3-N
重铬酸铵	$(NH_4)_2CrO_7$	涂屏工艺	NH_3-N、总铬、Cr^{6+}
重铬酸钾	K_2CrO_7	涂屏工艺	总铬、Cr^{6+}
次氯酸钠	$NaClO$	涂屏工艺	氧化物
双氧水	H_2O_2	涂屏工艺	氧化物
氢氧化钠	$NaOH$	去油清洗	pH、COD、石油类
碳酸钠	Na_2CO_3	去油清洗	pH、COD、石油类
磷酸钠	Na_3PO_4	去油清洗	磷酸盐
氟化氢	NH_4HF_2	清洗、涂屏	NH_3-N、F
石墨		涂屏工艺、锥加工	SS
荧光粉(红粉)		涂屏工艺	SS
荧光粉(蓝粉)		涂屏工艺	SS
荧光粉(绿粉)		涂屏工艺	SS

表 3-18　电真空行业常用有机类化学物质

名　称	化学式	形成的污染因子
甲醇	CH_3OH	甲醇
乙醇	C_2H_5OH	BOD、COD
异丙醇	$(CH_3)_2CHOH$	BOD、COD
甲苯	$C_6H_5CH_3$	甲苯
二甲苯	$C_6H_4(CH_3)_2$	二甲苯
丙酮	CH_3COCH_3	BOD、COD
醋酸己酯	$CH_3COOCH_2(CH_2)_4CH_3$	BOD、COD
醋酸丁酯	$CH_3COOC_4H_9$	BOD、COD
醋酸戊酯	$CH_3COOC_5H_{11}$	BOD、COD
三氯乙烯	$CHCLCCl_2$	三氯乙烯
三氯乙烷	CH_3CCl_3	BOD、COD
水基清洗剂	主要成分：萜二烯$(C_5H_8)_n$	COD

表 3-19 电真空行业常用重金属类化学物质

名称	化学式	用途	形成的污染因子	名称	化学式	用途	形成的污染因子
汞	Hg	充气管	Hg	铍	Be	X 射线管	Be
铅	Pb	低熔点玻璃	Pb	铬	Cr	荧光粉	Cr

电真空器件生产排放污染物主要来源于材料零件净化、零件被覆、电极制造；生产过程中产生含氢氟酸废水、石墨及酸碱废水、荧光粉废水（含金属铬）、有机废水及其他各工序的一般废水，电真空器件生产产生废水的水质见表 3-20。生产中产生的有害气体主要是酸碱废气、有机废气（主要为甲苯、醋酸丁酯、乙醇等）以及一般性热气、粉尘等废气，电真空器件生产产生废气的性质见表 3-21。就电真空器件生产制造业而言，其污染物排放具有水量大、废气气量大的特点。据资料显示，电真空器件生产是耗水量较大的行业，一条 21in 年产 100 万个彩色显像管生产线日耗水量在 3000t 左右。

表 3-20 电真空器件生产产生废水的水质 单位：mg/L

废水种类	pH 值	SS	COD	BOD	F^-	Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cr^{6+}	n-Hex
氢氟酸	2.7～3.5	<50	<10	<10	<250	<0.13	<0.02	<0.05	<1
荧光粉	7～7.5	<50	<60	<10	<0.05	<0.05	<0.05	<5	<1
石墨、酸	3～12	<50	<30	<10	<1.5	<0.15	<0.2	<0.05	<1
硝酸铅	2.5～5	<50	<10	<10	<34	<50	<300	<0.03	
一般排水	7～8	<50	<10	<4	<0.2	<0.06	<0.05	<0.05	1.5
有机	7～8		<500	<50					180

表 3-21 电真空器件生产产生废气的性质

序号	设备名称	有害物名称	有害物浓度	排出温度/℃
1	退火炉	热 H_2	-	100
2	荫罩清洗机	热水汽	—	50
3	气体黑化炉	粉尘、NO_x	<100mg/m³	200
4	屏吹风装置	粉尘	150mg/L	—
5	BM 涂覆机 21″	废热	—	—
		HF、NH_4F	10mg/L	—
6	BM 涂覆机 32″	热	-	—
		HF、NH_4F	10mg/L	—
7	BM 涂覆机 21″	热	—	—
		HF、NH_4F	—	—
8	PH 涂覆机 21″	排热	—	
9	PH 涂覆机 29″	排热	—	—
10	PH 涂覆机 32″	排热	—	—
11	屏清洗机(29″、32″)	HF	—	—

续表

序号	设备名称	有害物名称	有害物浓度	排出温度/℃
12	荫罩清洗机 29″S4 线	排热、水汽	—	—
13	荫罩清洗机 21″	排热、水汽	—	45
14	荫罩清洗机 32″	排热、水汽	—	—
15	绿粉再生装置	荧光粉	—	—
		NaOH、$(NH_4)_2CO_3$	<10mg/L	—
16	蓝粉再生装置	荧光粉	—	—
		NaOH、醋酸	<10mg/L	—
17	红粉再生装置	荧光粉	—	—
		NaOH、HCl	<10mg/L	—

3.5.2 平板显示器生产污染情况

新型平板显示器件（FPD）主要有 TN/STN-LCD、TFT-LCD（薄膜晶体管液晶显示器件）、FED（场发射显示器）、VFD（真空荧光显示器）、OLED（有机发光二极管显示器）和 PDP（等离子显示器件）、EL（有机电致发光显示器）、LED（发光二极管）等。

由于薄膜晶体管液晶显示器件（TFT-LCD）具有体积小、重量轻、耗电省、辐射低、无闪烁等特点，成为 21 世纪平板显示的主流产品，尤其是在笔记本电脑、液晶显示器和液晶电视等方面获得广泛应用。目前，全球 TFT-LCD 产业主要集中在日本、韩国和中国台湾。三星、LG-飞利浦、夏普和友达 4 家公司占据了全球液晶面板生产量 50%以上的份额。

近几年来在薄膜晶体管液晶显示器件（TFT-LCD）的带动下，有机发光二极管显示器（OLED）因其具有超薄、主动发光、高亮度、高对比度、宽视角、宽工作温度范围、低功耗、低成本、全固态等优点，被认为是 LCD 最强有力的竞争者。OLED 技术目前已被业内公认为第三代显示技术的主流方向，尚处于初期阶段，有广阔的发展空间。随着 OLED 技术逐渐成熟，预计被动矩阵式 OLED 将向下抢夺 TN/STN-LCD 的中小尺寸市场，主动矩阵式 OLED 则向上切入 TFT-LCD 及 LTPS（低温多晶硅）全彩色大尺寸面板市场。未来 OLED 产品将会迅速抢占目前的平面显示器市场，而对于可达到高信息量、高分辨率的主动矩阵式的 OLED 将会是下一时代平面显示器最佳的选择。

2004 年以后 PDP 进入快速成长期，目前已进入大量产阶段，全球约有 10 余条生产线，PDP 市场由少数日本和韩国厂商垄断，产业集中度相对较高。据资料报道，主要生产商有（日本）富士通、NEC、松下、先锋、三洋、（荷兰）飞利浦和（韩国）三星、LG 等几家公司。等离子电视全球供货量已达到 71.4 万台。

从产生污染的角度而言，具有代表性的产品有 TFT-LCD（薄膜晶体管液晶显

示器件）和 PDP（等离子显示器件）。以下分别对 TFT-LCD 和 PDP 行业的产污进行分析。

3.5.2.1 TFT-LCD（薄膜晶体管液晶显示器件）行业产污状况分析

（1）主要工艺流程

完整的 TFT-LCD 的生产实际达到 100 多道工艺步骤，工艺流程主要包括阵列工程（array）、彩膜工程（CF）、成盒工程（cell）和模块工程（module）四大部分。

① 阵列工程（array） 阵列工程是制作 TFT 薄膜晶体管阵列基板（即下玻璃），包括玻璃基板清洗、薄膜（CVD、溅射）、光刻（涂胶、曝光、显影）、烘干、刻蚀（干法刻蚀、湿法刻蚀）、剥离、退火、检查等工序。其简化生产工艺流程如图 3-19 所示。

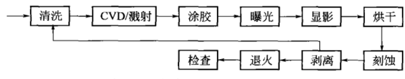


图 3-19 阵列工程简化生产工艺流程

阵列工程使用外购的专用玻璃基板，充分清洗后在其清洁干净的表面上通过化学气相沉积（CVD）的方法形成半导体膜或隔离膜，通过溅射镀膜的方法形成金属膜。然后对栅电极及引线、有源层孤岛、源漏电极及引线、接触通孔、像素电极、经光刻胶涂覆、光刻胶曝光、显影等光刻工艺并经湿法刻蚀、干法刻蚀后，剥离掉多余的光刻胶，经热处理把半导体特性作均一化处理后，即制成薄膜晶体管阵列玻璃基板。

在阵列过程中需要多次进行基板清洗、沉积、光刻、干法/湿法刻蚀、剥离，使用的化学品和特殊气体种类较多，本项目的主要污染源也来自于此，其特点与集成电路生产的前工序（芯片制造）类似。

② 彩膜工程（CF） 彩膜工程是彩色滤光片的生产，包括清洗、黑色矩阵（BM）膜形成、红绿蓝（RGB）三色涂布、上保护（OC）膜、镀 ITO 层、PS 膜、检查等工序。其简化生产工艺流程如图 3-20 所示。

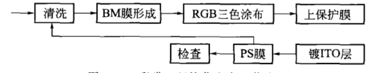


图 3-20 彩膜工程简化生产工艺流程

在透明玻璃基板上制作防反射的遮光层-黑色矩阵（black matrix），洗净后再进行光阻的涂布，先涂布红色彩色光阻后，经曝光、显影、烘烤，形成红色滤光层，再依序制作并形成具有透光性红、绿、蓝三原色的彩色滤光膜层，然后在滤光层上涂布一层平滑的保护层（over coat），最后溅射镀上透明的 ITO 导电膜，同时

形成 PS。

③ 成盒工程（cell）　成盒工程（制屏工序）主要包括配向膜（PI）涂覆、摩擦、垫料散布、液晶注入、真空黏合、紫外固化、切割、贴偏光片、终检等各工序。其简化生产工艺流程如图 3-21 所示。

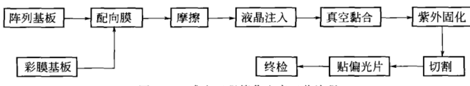


图 3-21　成盒工程简化生产工艺流程

阵列玻璃基板和彩色滤光片经清洗，表面涂覆配向膜，经固化、摩擦配向处理，在阵列基板涂布封框胶及液晶注入后，两基板在真空中黏合、固化，即成盒。再根据需求进行盒分割，并贴上偏光片，形成 LCD 显示面板（panel），经检验、包装最终成为液晶盒成品。

④ 模块工程（module）　模块的生产包括 TCP 焊接、PCB 焊接、焊接检查、返修、老化、自动包装等工序。模块过程是把 LCD 面板与外部驱动芯片和信号基板相连接，并组装背光源和防护罩，在加温状态下做老化处理，经过最后电气特性检查后即成为 LCD 模块。此模块可提供给下游厂家使用。

(2) TFT-LCD 生产过程污染分析

TFT-LCD 生产工艺过程中使用多种化学溶剂、特殊气体和配套动力，常用主要化学物质及形成的污染物因子分别见表 3-22～表 3-24。

(3) TFT-LCD 主要污染物的来源

TFT-LCD 制造生产的全过程包括检查和测试在内实际达到 100 多道的工艺步骤，同时生产过程中使用多种化学有机溶剂、特殊气体和配套动力。由以上 TFT 生产工艺流程及常用化学物质的分析可知，TFT 液晶面板生产的污染物的工序主要集中在阵列工程和彩膜工程两大部分。现对其分析如下。

① 阵列工程

a. 清洗　清洗是 TFT 生产过程中非常重要的一道生产环节，围绕玻璃面板进行。有玻璃基板清洗（纯水洗）、化学气相沉积（CVD）后的清洗（纯水洗）、溅射涂金属膜后的清洗（纯水洗）、剥离脱膜时的清洗（纯水）以及成盒过程的清洗等。

对玻璃面板进行清洗是完全清除玻璃面板表面的尘埃颗粒、有机物残留薄膜和吸附在表面的金属离子。最主要的清洗方式是将玻璃面板沉浸在液体经过槽内或使用液体喷雾清洗。由于 TFT-LCD 生产对污染要求非常严格，因而通常使用经过特殊过滤和纯化的半导体级化学试剂、有机溶剂和纯水等作为清洗剂。在所有的清洗液中，纯水的用量最多；在清洗过程中，大部分清洗液重复使用，其他的有 TMAH（四甲基氢氧化铵），甲基吡咯烷酮（NMP），DMSO（二甲基亚砜）和 MEA（乙醇胺）等部分清洗液无法回收高浓度的作为废液排出，部分挥发以废气

表 3-22 阵列工程(array)常用主要化学物质

序号	材料名称	使用的化学物质	形成的污染物				
			废水性质	污染因子	废气性质	污染因子	回收
1	玻璃基板						玻璃
2	剥离液	DMSO[二甲亚砜$(CH_3)_2SO$]、乙醇胺(MEA)($H_2NCH_2CH_2OH$)	有机废水(8%)	COD、BOD	高沸点有机废气(2%)	VOC	有机废液90%回收
3	显影液	25%四甲基氢氧化铵(TMAH)$(CH_3)_4NOH$;稀释剂(OK73):70%的PGME[单甲基醚丙二醇 $CH_3OCH_2CH(OH)CH_3$]和30%的PGMEA[丙二醇甲醚乙酸酯,$CH_3COOCH(CH_3)CH_2OCH_3$,HMDS]	有机废水(99.5%)	COD、BOD、pH、NH_3-N	碱性废气(0.5%)	$(CH_3)_4NOH$	90%回收
4	光刻胶	光刻胶(主体:酚醛树脂、丙二醇醚酯等);稀释剂(OK73):70%的PGME[单甲基醚丙二醇 $CH_3OCH_2CH(OH)CH_3$]和30%的PGMEA[丙二醇甲醚乙酸酯,$CH_3COOCH(CH_3)CH_2OCH_3$),HMDS]	有机废水	COD、BOD	有机废气	VOC	
5	稀释剂	单乙基醚丙二醇、丙二醇单甲醚乙酸酯			有机废气	VOC(30%)	70%回收
6	Al 刻蚀液	磷酸(H_3PO_4)、乙酸(CH_3COOH)、硝酸(HNO_3)	有机废水	pH、磷酸盐、硝酸盐氮、COD、BOD(5.7%)	酸性废气	磷酸、乙酸、硝酸(0.3%)	94%废液收集,委外回收
7	ITO 刻蚀液	3.48%的草酸($C_2H_2O_4 2H_2O$)	酸性废水	pH(99.9%)	酸性废气	$C_2H_2O_4 2H_2O$(0.1%)	
8	HMDS	六甲基二硅烷胺[$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$]	有机废水	COD、BOD	有机废气	VOC	
9	三氟化氮(NF_3)	NF_3	含F废水	pH、F^-	有害废气	氟化物F	
10	六氟化硫(SF_6)	SF_6					
11	硅烷(SiH_4)	SiH_4		SS			
12	氨(NH_3)	NH_3	含氨废水	NH_3-N	有害废气	NH_3	—
13	磷烷(PH_3)/氢气(H_2)	1%PH_3/H_2	含磷废水	P_2O_5(总磷)	有害废气	PH_3	—
14	氯(Cl_2)	Cl_2	酸性废水	盐酸	酸性废气	HCl	—
15	靶材	Mo、Al、Nd[Nd,2%(摩尔分数)]ITO氧化铟锡[SnO_2,10%(质量分数)]	—	—	—	—	—

表 3-23 彩膜工程（CF）常用主要化学物质

序号	材料名称	主要化学物质	形成的污染物				
			废水性质	污染因子	废气性质	污染因子	回收
1	玻璃基板						
2	PGMEA（稀释剂）	PGMEA（丙二醇甲醚乙酸酯），$CH_3COOCH(CH_3)CH_2OCH_3$	—	—	有机废气	VOC	废液收集
3	ITO-Rework（氧化铟锡重制酸）	$FeCl_3$（氯化铁）+HNO_3（硝酸）	酸性废水	Fe^{3+}、pH、硝酸盐氮	酸性废气	硝酸	—
4	RGB-Rework（重制液）	PGME[丙二醇甲醚，$CH_3OCH_2CH(OH)CH_3$]和 KOH（氢氧化钾）	有机废水、碱性废水	pH、COD、BOD	有机废气、碱性废气	VOC、氢氧化钾	废液收集
5	5%KOH（氢氧化钾显影液）	KOH（氢氧化钾）+界面活性剂	碱性废水	pH、COD	碱性废气	KOH（氢氧化钾）	—
6	光刻胶 PR	BM、RGB					废液回收

表 3-24 成盒/制屏（cell）工程、模块（Module）工程常用的主要化学物质

序号	材料名称	主要规格	形成的污染物				
			废水性质	污染因子	废气性质	污染因子	回收
1	清洗剂 1（掩模版）	丁酮（butylacetone）	有机废水	COD、BOD	—	—	—
2	清洗剂 2（掩模版）	乙醇 100%	有机废水	COD、BOD	—	—	—
3	NMP	*N*-甲基-2-四氢吡咯酮	有机废水	COD、BOD	有机废气	VOC	废液收集

形式排出，部分排放到废水中。

b. 化学气相沉积（CVD） 化学气相沉积（CVD）是在一定的温度下通过特殊气体进行化学反应，在玻璃基板上沉积氧化硅、氮化硅和非晶硅等半导体器件材料的过程。虽然不同的 TFT-LCD 生产工艺使用的特殊气体并不完全相同，但主要有硅烷、磷化氢、三氟化氮、氨等，纯度要求极高。

在 CVD 工序中的反应器中，反应气体（SiH_4、1%PH_3/H_2、NF_3、NH_3 等）和携带气体（H_2、O_2、Ar、N_2 等）不断流过反应室，大部分特殊气体发生反应消耗，并产生气态副产物（如 HF 等），未反应的气体由于混入大量废气，成分复杂，难以再回收利用。因此，这些气体将连同气态副产物最终以有害废气的形式先通过生产区内设备端除害设备进行燃烧处理后再水洗喷淋吸收，剩余尾气再通过废气洗涤塔湿式处理后排放。洗涤塔废水排入废水处理系统处理后排放。

c. 溅射 溅射是物理气相沉积（PVD）的一种，它通过在真空系统中使气体（如氩气）在低压下离子化，向所用溅射的材料组成的靶材（铝、钕等）加速，对靶材上的金属原子进行撞击，使其落在玻璃基板上沉积下来作为电路的内引线。TFT-LCD 生产通常采用铝、ITO（铟锡合金，In_2O_3/SnO_2）、Mo 靶材作为溅射的材料。

通过溅射工序，这些金属靶材大部分进入产品，仅有少量多余的沉积金属在后道工序刻蚀后会被带到废液里。

d. 光刻 光刻过程包括涂胶、曝光、显影。

涂胶是在清洗后的玻璃基板表面均匀涂上一层光刻胶。光刻胶主要由对光与能量非常敏感的高分子聚合物和有机溶剂（稀释剂）组成，前者是光刻胶的主体，主要成分为酚醛树脂、丙二醇醚酯等；后者是光刻胶的介质，主要成分为 PGME/PGMEA 等。为使光刻胶牢固地附着在玻璃面板表面，涂匀胶后要进行烘干，由于烘干温度较低，光刻胶中的有机溶剂挥发成为有机废气，而光刻胶中的高分子聚合物和光敏剂等作为涂层牢固地附着在基质表面。

光刻胶对很窄的紫外光敏感，被光照射后发生化学变化，很容易被清洗剂去除，而没有感光的光刻胶则不会被清洗去除。曝光就是利用光刻胶的这种特性，使用光刻机将事先设计好的电路通过掩模版以照相术透射到面板表面，使部分光刻胶得到光照，其他部分光刻胶得不到光照，从而改变光刻胶的性质。

显影是用显影液（2.38%的四甲基氢氧化铵 TMAH 溶液）将感光的光刻胶去除，在光刻胶上形成了沟槽，使下面的面板暴露出来，以便于下一道工序进行刻蚀；而没有感光的光刻胶则不会被清洗下来，从而使下面的面板得以保护。

由于光刻胶使用后纯度难以满足工艺要求，一般都设有光刻胶废液回收系统，将其通过管道系统回收到废液间，光刻胶废液最终再委托给具有处理资质的其他单位回收处置，减轻了有机废水处理负荷。高浓度的显影液则通过工艺设备自带的回收系统将其重复回用，大大减少了物料消耗，在生产过程中从源头有效地减少了废水、污染物的排放量。

在光刻过程中将会产生有机废气、碱性废气、有机废水、有机废液（光刻胶和稀释剂）等。

e. 刻蚀 刻蚀的目的是将光刻后暴露出的薄膜去除，使面板基底显露出来。刻蚀的方法分为湿法刻蚀和干法刻蚀。

ⓐ 湿法刻蚀（WE）是使用酸作刻蚀剂通过化学反应的方法对基材进行腐蚀的过程，对不同的去除物质使用不同的酸作为刻蚀液。经常使用的酸性刻蚀液有：Al 刻蚀液［磷酸（H_3PO_4）、乙酸（CH_3COOH）、硝酸（HNO_3）的混合酸］、ITO 刻蚀液（3.48%草酸溶液）。

刻蚀过程中，使用过的高浓度刻蚀液通过刻蚀机自带的回收系统重复回用，当其浓度难以满足工艺要求时，再通过刻蚀废液回收系统将其通过管道系统回收到废液间，刻蚀废液最终再委托给具有处理资质的其他单位回收处置，在生产过程中大大减少了刻蚀液的物料消耗，从源头有效地减少了废水及污染物的排放量，减轻了废水处理负荷。

酸性刻蚀液大部分作为废液（废酸），部分成为废气，仅有少部分排入废水中。

ⓑ 干法刻蚀（DE）是在等离子气态氛围中选择性腐蚀基材的过程，刻蚀气体通常含有氟等离子体或碳等离子体，因为刻蚀气体使用的有 SF_6、Cl_2、CF_4 等。

在 DE 工序的反应器中，大部分刻蚀气体与基材发生反应消耗，并产生气态副产物（如 HF、SO_x、HCl、CO_2 等），未反应的气体由于混入大量废气，成分复杂，难以再回收利用，因此，这些气体将连同气态副产物最终以有害废气的形式先通过生产区内设备端除害设备进行燃烧处理后再水洗喷淋吸收，剩余尾气再通过废气洗涤塔湿式处理后排放。

f. 剥离 刻蚀完成之后，要清洗去除上面的光刻胶，再用酸、碱和纯水反复冲洗，以保证刻痕（电路）的清洁。剥离就是使用剥离液 TOK-106（30%DMSO 和 70%乙醇胺 MEA）把基板上多余的光刻胶剥离的过程。

剥离过程中，使用过的剥离液通过生产工艺设备自带的回收系统重复回用，当其浓度难以满足工艺要求时，再通过剥离废液回收系统将其回收。

在剥离过程中将会产生高沸点有机废气、有机废水与有机废液（剥离液）等。

② 彩膜工程

a. 清洗 与阵列玻璃的生产相同，清洗也是 CF 生产过程中非常重要的一道生产环节，围绕玻璃面板进行，包括：玻璃基板的清洗、溅射涂 BM 黑色矩阵膜、R/G/B 彩色矩阵膜、保护层 OC 膜、导电 ITO 膜、MVA 膜、PS 膜等的清洗，剥离时清洗等。

清洗过程中，大部分清洗液得到重复回用，部分无法回收的高浓度清洗液作为废液排除，部分清洗液挥发以废气形式排除，部分排放到废水中。

b. 黑色矩阵 BM 膜制造 彩色滤光片的传统生产工艺是采用溅射，它是物理气相沉积（PVD）的一种，通过在真空系统中使气体（如氩气）在低压下离子化，向所用溅射的材料组成的靶材加速，对靶材上的金属原子进行撞击，使其落在玻璃

基板上沉积下来作为电路的内引线。完成膜制作后的玻璃基板需要进行光刻（涂胶、曝光和显影），再通过湿法刻蚀成像。

显影是用显影液（0.05%KOH溶液）将感光的光刻胶去除，在光刻胶上形成了沟槽，使下面的面板暴露出来，以便下一道工序进行刻蚀；而没有感光的光刻胶则不会被清洗下来，从而在玻璃基板上形成了不透光的黑色树脂矩阵。

在光刻过程中将会产生有机废水、酸碱废水、有机废液（稀释剂）等。

c. 彩色矩阵膜形成（红、绿、蓝，RGB） 彩色矩阵RGB涂布成像的流程与通常集成电路芯片加工的光刻（涂胶、曝光和显影）、剥离相同，只是使用的光刻胶分别掺加有红/绿/蓝三色颜料。

在光刻过程中将会产生有机废气、有机废水（染料废水、稀释剂）等。

剥离液大部分成为有机废液，少部分挥发或排入废水里。

d. 保护膜生成 完成彩色矩阵膜RGB涂布成像的彩膜玻璃需要在其表面生成一层保护膜（over coating），其工艺过程与通常集成电路芯片加工的光刻（涂胶、曝光和显影）相同。显影液使用0.076%KOH溶液。在光刻过程中，将会产生有机废气、碱性废气、有机废水、有机废液（光刻胶和PGMEA）等。

e. 溅镀ITO氧化锡铟膜 在完成保护膜制作后，在RGB光阻层及保护膜上方，还需要溅镀一层透明的导电层。采用的溅射材料为ITO（氧化铟锡，InO_3/SnO_2）靶材。在ITO靶材溅射工序后，ITO金属靶材大部分溅镀在玻璃基板表面进入产品，仅有少量剩余的金属靶材料头作为固体废物交由原生产工厂回收。

f. MVA膜、PS（photo spacer）膜生成 完成ITO膜制作的彩色滤光片玻璃还需要在其表面生成一层MVA膜（提高广视角能力）、PS膜，其工艺过程也与通常集成电路芯片加工的光刻（涂胶、曝光和显影）相同，只是使用的光刻胶类型有所不同。

③ 成盒工程 成盒过程主要是将阵列基板和彩膜基板清洗，表面涂覆取向膜，经固化、摩擦配向处理，在阵列基板涂布封框胶及进行液晶滴入，在彩膜基板上散布垫料后，两基板在真空中黏合、固化，即成盒。

在清洗的过程中，会产生少量的清洗废水。在涂覆取向膜时会产生一些废的配向材料，在封合过程中也有一些废封框胶产生，此外，生产过程中还会产生少量的废气。

3.5.2.2 等离子显示器件（PDP）行业状况分析

（1）PDP生产主要工艺流程

PDP生产工艺流程及产污环节如图3-22所示。

① 前基板制程 将ITO基板经干膜贴附件后，经清洗、曝光、显影、蚀刻、剥膜后形成透明电极；再经清洗后，将ITO基板投入浆料，干燥后，完成辅助电极成膜；经曝光、显影形成辅助电极；再进行透明诱电体涂布、干燥后，完成透明电极涂布工序；将基板进行清洗、MgO蒸镀后，形成保护膜，完成前基板制作。

基板入料
甲苯、IPA、甲苯氯仿 → 透明电极成形 → 有机废气
AG、甲苯、IPA → 辅助电极成膜 → 有机废气
AG、甲苯、IPA → 辅助电极成形 → 有机废气
AG、甲苯、IPA → 诱电体涂布 → 有机废气
保护层成膜

基板入料
定址电极成形
玻璃粉、甲苯、IPA → 诱电体与隔墙涂布
玻璃粉、甲苯 → 隔墙 → 废气、甲苯、IPA
荧光体、甲苯 → 荧光体涂布 → 含荧光体、废水
玻璃粉末 → 封合玻璃胶涂布 → 废水

组立 → 废气
封着气体、气体对入 → 废气
时效处理、点灯
面板完成
面板上线
压着
模组组立 → 废气
荧幕检测
模组检查
包装

图 3-22　PDP 生产工艺流程及产污环节示意图

② 后基板制程　将玻璃基板清洗、干燥后，投入下地层墨浆，经曝光、显影后烧形定址诱电体；再进行诱电体涂布、干燥后，完成定址诱电体涂布工序；再投入浆料，经干燥、曝光、显影后，完成隔墙涂布工序；将完成隔墙涂布工序的基板进行喷砂、剥膜后，隔墙成形；再投入荧光体浆料，经干燥、烧成后，完成荧光体

涂布工序；在玻璃胶涂布机上完成玻璃胶封合，完成后基板制作。

③ 组装　负责组立、封着、排气、气体封入、时效处理、检查、贴附、组立、检测、包装等工作。

(2) PDP 生产污染状况分析

PDP 生产过程中常常会使用化学物质、特殊气体等，这些物质的排出，会对水、大气造成污染。PDP 生产工艺过程中常用主要化学物质及形成的污染物因子详见表 3-25。

表 3-25　PDP 生产工艺过程中常用主要化学物质及形成的污染物因子

序号	工艺环节	使用的化学物质	形成的污染物			
			废水性质	污染因子	废气性质	污染因子
1	透明电极成形	甲苯、IPA、甲苯氯仿	—	—	有机废气	VOC
2	辅助电极成膜	Ag、甲苯、IPA	—	—	有机废气	VOC
3	辅助电极成形	Ag、甲苯、IPA	—	—	有机废气	VOC
4	诱电体涂布	Ag、甲苯、IPA	—	—	有机废气	VOC
5	隔墙	玻璃粉、甲苯	—	—	有机废气 粉尘废气	粉尘、甲苯、IPA
6	荧光体涂布	荧光体、甲苯	荧光粉废水	SS	—	—
7	封合玻璃胶涂布	玻璃粉末	玻璃粉废水	SS	—	—
8	HMDS	六甲基二硅烷胺 [$(CH_3)_3SiSi(CH_3)_3$]	有机废水	COD、BOD	有机废气	VOC
9	三氟化氮(NF_3)	NF_3	含 F 废水	pH、F^-	有害废气	氟化物 F
10	六氟化硫(SF_6)	SF_6				
11	硅烷(SiH_4)	SiH_4	—	SS		
12	氨(NH_3)	NH_3	含氨废水	NH_3-N	有害废气	NH_3
13	磷烷(PH_3)/氢气(H_2)	1%PH_3/H_2	含磷废水	P_2O_5(总磷)	有害废气	PH_3
14	氯(Cl_2)	Cl_2	酸性废水	盐酸	酸性废气	HCl
15	靶材	Mo、Al、Nd[Nd，2%(摩尔分数)] ITO 氧化铟锡[SnO_2，10%(质量分数)]	—	—	—	—

3.5.3 光电子器件生产污染情况

光电子器件、显示器件和组件产品包括：电子束光电子器件中的光电管、光电倍增管、X 射线图像增强管、电子倍管、摄像管、光电图像器件等；电真空光电子器件中的显示器件、发光器件、光敏器件、光电耦合器件、红外器件等；半导体光电器件中的光电转换器、光电探测器等；激光器件中的气体激光器件、半导体激光器件、固体激光器件、静电感应器件等；光通信电路及其他器件；半导体照明器件等。光纤通信已成为主要的通信手段，光纤通信需要的光电子器件种类越来越多，

要求也越来越高。

光电子生产的产品众多，每种产品的生产工艺不尽相同，如图3-23所示为LED生产工艺污染环节示意图。综合来看，光电子生产污染物主要来源于外延生长、光刻、刻蚀、减薄等技术。外延生长技术会产生含砷废水、有毒气体和NH_3-N废气等；光刻时由于使用了酚醛树脂、丙二醇醚酯、丙酮、丁酮等，因此在烘干过程中会产生有机废气，在清洗过程中会产生有机废液；目前，光电子器件生产工艺已很少采用湿法刻蚀，基本都为干法刻蚀，干法刻蚀除产生部分废气外，在清洗过程中还会产生酸碱废水和含砷废水；对于砷化镓工艺而言，减薄时会产生含砷废水。表3-26给出了LED生产过程中使用的主要化学物质及形成的污染物。

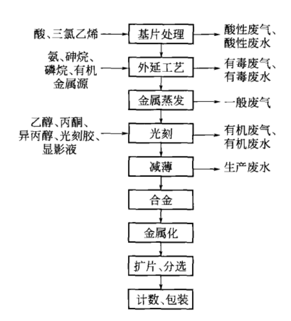


图3-23　LED生产工艺污染环节示意图

表3-26　LED生产过程中使用的主要化学物质及形成的污染物

工艺环节	使用物质	形成的污染物			
		废水性质	污染因子	废气性质	污染因子
基片处理	HF、三氯乙烯、$CHClCCl_2$	酸性废水	pH、COD	有机废气	VOC
外延工艺	氨（NH_3）、砷烷（AsH_3）、磷烷（PH_3）	含砷废水	As、磷酸盐 NH_3-N	有毒废气	氨（NH_3）、砷烷（AsH_3）、磷烷（PH_3）
	H_2SO_4				
	HNO_3				
氢氧化钠光刻	乙醇（C_2H_5OH）、丙酮（CH_3COCH_3）、异丙醇[$(CH_3)_2CHOH$]、光刻胶（主体：酚醛树脂、丙二醇醚酯）、显影液（主体：四甲基氢氧化铵）	有机废水	pH、COD、BOD	有机废气	VOC

续表

工艺环节	使用物质	形成的污染物			
		废水性质	污染因子	废气性质	污染因子
丁酮	$CH_3COC_2H_5$				
硅烷	SiH_4				
三甲基镓	$(CH_3)_3Ga$				
三甲基铟	$(CH_3)_3In$				
三甲基铝	$(CH_3)_3Al$				

光电子产品生产过程中还会使用普通化学品，如氢氧化钠（NaOH）、硫酸、硝酸、氢氟酸等，它们对水的污染主要表现为pH、氟化物等，对大气污染主要表现为酸碱废气。

3.5.4 显示器件行业排污现状

根据《全国环境统计公报（2008年）》的统计数据，结合第一次全国污染源普查——工业污染源产排污系数核算项目《4051电子真空器件制造业产排污系数使用手册》、《4059光电子器件及其他电子器件制造业产排污系数使用手册》的数据，经计算得出行业废水、废气年排放总量及占全国总排放量的比例，本行业主要水、大气污染物年排放量及占全国总排放量的比例，详见表3-27和表3-28。

表3-27 显示器件行业废水、主要污染物年排放总量及占全国的比例

项 目	2008年全国排放总量	2008年全国工业排放总量	本行业2009年排放总量	本行业占全国总排放量的比例/%	本行业占全国工业排放量的比例/%
废水量/(亿吨/a)	571.7	241.7	0.046	0.008	0.019
化学需氧量/(万吨/a)	1320.7	457.6	0.2205	0.017	0.048
氨氮/(万吨/a)	127.0	29.7	0.05235	0.041	0.18
重金属汞/(万吨/a)	—	1.4	0.000000001	—	—
重金属六价铬/(t/a)	-	75.3	4.425	—	5.88
重金属铅/(t/a)		240.9	0.1098	—	0.046
重金属砷/(t/a)	—	215.0	0.000006	—	—

表3-28 显示器件行业废气、主要污染物年排放总量及占全国的比例

项目	2008年全国工业废气排放总量	本行业2009年全国工业废气排放总量	本行业占全国总排放量的比例/%	备注
废气量/(亿立方米/年)	403866	7.65	0.0019	标态
二氧化硫/(万吨/年)	2321.2	0.00001305	—	
氮氧化物/(万吨/年)	1629.4	0.0007635	—	

中国台湾是国际上平板显示器制造业技术领先的地区，也是目前已知的唯一针对该行业制定出大气污染物排放标准的地区。表3-29给出了中国台湾《光电制造业空气污染管制及排放标准》提出的要求。

表3-29 中国台湾《光电制造业空气污染管制及排放标准》

序号	污染物名称	削减率/%	最高允许排放速率/(kg/h)	最高允许排放浓度/(mg/m^3)
1	氟化物(以F计)	大于90	0.1	10
2	硫酸雾(H_2SO_4)	大于90	0.1	200
3	氯化氢(HCl)	大于90	0.1	130
4	VOC	大于90	0.6	—
5	硝酸雾	大于90	0.1	700
6	磷酸雾	大于90	0.1	—

3.6 电子材料生产过程产生的毒害物质

电子材料指在半导体集成电路、各种电子元器件（包括有源及无源元器件、激光器件、光通讯器件、LED、LCD等）之类的电子基础产品中所用的特殊材料。按照产品类别划分，电子材料包括半导体材料、覆铜板材料、电子铜箔材料、真空电子材料、磁性材料、光电子材料、压电晶体材料、电子锡焊料、电子陶瓷材料、电子轻建纺材料、电子专用精细化工与高分子材料等。每一类材料中又包括非常多的品种，无法一一列举，仅分类简述如下。

① 半导体材料 包括单晶硅棒（片）、多晶硅、单晶锗、砷化镓等。

② 覆铜板材料 包括刚性覆铜板、挠性覆铜板、金属基覆铜板、印制电路用粘接片等。

③ 电子铜箔材料 包括印制电路用电解铜箔、压延铜箔、合金箔等。

④ 真空电子材料 包括真空器件所用的无氧铜、不锈钢、纯铁、钽铌、钨及钼制品、真空焊料、贵金属、消气剂等。

⑤ 磁性材料 包括永磁材料、软磁材料、稀土永磁材料等。

⑥ 光电子材料 包括光纤光缆、光纤涂料；以及LCD、LED、OLED、红外激光、非线性晶体等所用的材料。

⑦ 压电晶体材料 包括石英晶棒及晶片、铌酸锂晶棒及晶片、钽酸锂晶棒及晶片、频率片等。

⑧ 电子焊接材料 焊料用精锡、无铅及有铅焊料（含焊丝、焊球、焊粉、焊膏等）、助焊剂等。

⑨ 电子陶瓷材料 电容器用瓷料、真空器件用瓷料、高频微波介质瓷料等。

⑩ 电子轻建纺材料 包括石英制品、电容器用聚丙烯薄膜、金属化膜、电容器用纸、防静电服、电子屏蔽材料等。

⑪ 电子专用精细化工与高分子材料　包括电子导电浆料、切割液、抛光液、蚀刻液、抗蚀剂、消气剂、光刻胶、电子用特种气体、电子用清洗剂、电子级高聚物树脂、塑封料等。

电子材料处于电子信息产业链的前端，是发展电子信息产业的基础与先导，对于电子信息产业的技术创新和做大做强发挥着至关重要的作用。电子材料作为基础性材料已渗透到国民经济和国防建设的各个领域，没有高质量的电子材料就不可能制造出高性能的电子元器件。

随着电子信息产品的快速发展，近年来我国电子材料行业实现了快速增长，其销售收入、工业增加值、利润总额等指标年增长均在30%左右，成为电子信息产业增长的重要力量。2005年全行业工业总产值（销售收入）约为550亿元，占信息产业总销售的1.3%；2006年全行业工业总值（销售收入）达到776亿元，同比增长约29.1%，出口额约27.2亿美元；2007年全球电子材料的销售值增长9%，达到约240亿美元，增速最快的国家是中国，增速达到64%；2008年受国际金融危机的冲击，电子材料行业实现产值约1260亿元，比上年仅增长了约8%。我国已经成为世界电子基础材料的生产大国，产量占世界总产量的30%以上，部分产品产量居世界前列。其中，产量居全球首位的产品：磁性材料、彩色显像管、玻壳、覆铜板材料、压电晶体材料等。我国中低档电子材料产销量已居世界前列，成为全球重要的生产和出口基地。随着我国电子信息产品制造业的规模进一步扩大，将进一步拉动电子材料市场的迅速扩大，见表3-30。

表3-30　主要电子材料产品国内外销售收入和市场的预测

序号	产品类别	单位	2005年		2010年		
			国内销售收入（产量）	国内市场	国内销售收入（产量）	国内市场	世界市场
1	印刷电路板	亿元	1104	1206	1800	1950	546
2	彩色显像管	万个	8617	9435	5500	6000	8000
3	TFT-LCD面板	亿元	300	1000	1000	3000	900
4	LED	亿个	310	328	580	620	5600
5	多晶硅材料	吨	300	3800	3000	12000	65000
6	磁性材料与器件	亿元	168	151	350	400	100

注：数据来源：电子基础材料和关键元器件"十一五"专项规划。

3.6.1　半导体材料的制备

近几年，太阳能电池产业的快速发展带动了半导体硅材料需求量的增长，2008年中国半导体材料的增长率达17.6%，国内单晶硅总产量为5186t，其中太阳能级单晶硅产量4621t，占总产量的89%，半导体级直拉单晶硅产量505t，区熔单晶硅产量60t。我国硅单晶产量主要集中在技术含量偏低的太阳能用单晶硅上，IC用硅

单晶尤其是 8in（1in≈2.54cm）以上硅晶片基本依赖进口，远不能满足国内 IC 市场的需求。2008 年国内多晶硅产量超过 4500t，产能超过 1 万吨，其中太阳能电池需要的多晶硅占主要部分。

（1）硅单晶

如何将一根高品质的硅单晶棒加工成为抛光晶圆，牵涉到近 20 个繁杂的步骤。如图 3-24 所示是最基本的硅单晶加工流程，在单晶硅材料厂的实际流程要比图 3-24复杂。

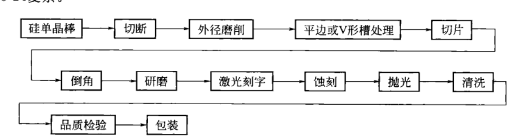


图 3-24　硅单晶制造工艺流程

① 切断　切断是利用外径切割机、线锯或内径切割机来去除硅单晶棒的晶冠、尾部以及超出客户规格的部分，同时将硅单晶棒分段成切片设备可以处理的长度。

② 外径磨削　外径磨削是利用钻石磨轮，将切断后的硅单晶棒的直径磨削到一定大小。

③ 平边或 V 形槽处理　利用钻石磨轮将晶棒外径磨出平边或 V 形槽，以作为判定晶圆结晶方向之用。

④ 切片　利用内径切割机或线切割机将硅单晶棒切成薄片。在切片过程中需要喷洒由油和碳化硅（SiC）混合而成的浆料，作为切割液，同时可以带走切割过程产生的热。

⑤ 倒角　利用钻石磨轮将切下来的薄晶片的棱角磨成特定的圆弧形。

⑥ 研磨　除去切片或轮磨所造成的锯痕及表面损伤层。研磨浆料的主要成分氧化铝、锆砂、水及表面活性悬浮剂。

⑦ 蚀刻　利用化学蚀刻液除去前面切片、研磨等机械加工步骤在晶圆表面所造成的损伤层。依据所使用蚀刻液的不同，蚀刻分为酸性蚀刻和碱性蚀刻两种。最普遍采用的酸性蚀刻液是由不同比例的硝酸（HNO_3）、氢氟酸（HF）及缓冲酸液（如 CH_3COOH、H_3PO_4 等）所组成；碱性蚀刻最常用的化学品为 KOH 或 NaOH。

⑧ 抛光　将晶圆抛到局部极平坦且没有损伤层的表面状态，以满足半导体制造的需要。使用的抛光液由具有 SiO_2 的微细悬浮硅酸胶及 NaOH（或 KOH、$NH_3 \cdot H_2O$）等组成。

⑨ 清洗　用以清除残留在硅单晶片表面的微粒及有机或无机物。由于半导体元器件日益精密复杂，因此对单晶硅表面洁净度的要求也日益提高。单晶硅表面的

清洗过程，基本上与集成电路制造的清洗工序相似。目前大都采用两种连续的清洗液：$NH_3 \cdot H_2O$-H_2O_2-H_2O 和 HCl-H_2O_2-H_2O。

切片、倒角、研磨、抛光工序主要产生悬浮物，其次有油剂；蚀刻工序主要产生酸碱废水、氮化物和氟化物废水以及酸性废气（$HF+HNO_3+CH_3COOH$）；清洗工序主要产生含氟化物、氨的废水和含氨气、氟化物、氯化氢的废气。

（2）多晶硅

多晶硅是由纯度较低的冶金级硅（工业硅）提炼而来，多晶硅的制备工艺过程是硅原料的提纯过程，是将 2N（一个 N 即表示一个 9，2N 即表示 99%）的工业硅提纯到 7～11N 的高纯硅工艺过程。目前国际上多晶硅生产主要的传统工艺有：改良西门子法、硅烷法和流化床法。改良西门子法是目前主流的生产方法，采用此方法生产的多晶硅约占多晶硅全球总产量的 80%。改良西门子法的生产流程是利用氯气和氢气合成 HCl（或外购 HCl），HCl 和工业硅粉在一定温度下合成三氯氢硅（$SiHCl_3$），然后对三氯氢硅进行分离、精馏和提纯，提纯后的 $SiHCl_3$ 进入氢还原炉被氢气还原，通过化学气相沉积反应生产高纯多晶硅，具体生产工艺流程如图 3-25 所示。

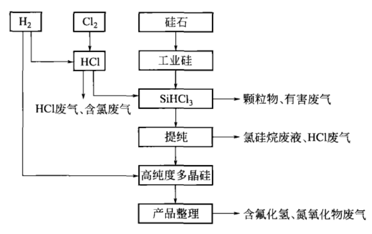


图 3-25　高纯度多晶硅制备流程及产污环节图

① 冶金级硅是制造多晶硅的原料，它由石英砂（二氧化硅）在电弧炉中用炭还原冶炼而成。冶金硅形成过程的化学反应为：

$$SiO_2+C \longrightarrow Si+CO_2\uparrow$$

② 为了满足高纯度的需要，必须进一步提纯。把工业硅粉碎并与无水氯化氢（HCl）在一个流化床反应器中反应生成拟溶解的三氯氢硅（$SiHCl_3$）。其化学反应为

$$Si+3HCl \longrightarrow SiHCl_3+H_2\uparrow$$

同时生成 H_2、四氯化硅、二氯二氢硅、金属氯化物、聚氯硅烷、硅粉等产物。

③ 第二步中产生的气态混合物还需要进一步提纯：过滤硅粉、冷凝 $SiHCl_3$、$SiCl_4$、氢气和氯化氢气体。

④ 净化后的三氯氢硅在 H_2 气氛中发生高温还原反应，生成的多晶硅沉积下

来，使硅芯/硅棒的直径逐渐变大，直至达到规定的尺寸。其化学反应为

$$2SiHCl_3 + 3H_2 \longrightarrow 2Si + 6HCl$$

⑤ 产品整理工序：在还原炉内制得的多晶硅棒切断、破碎成块状的多晶硅，用氢氟酸和硝酸对块状多晶硅进行腐蚀处理，再用超纯水洗净多晶硅块，然后对多晶硅块进行干燥。酸腐蚀处理过程中会有氟化氢和氮氧化物气体产生。

3.6.2　电子陶瓷材料

在电子工业中能够利用电、磁性质的陶瓷，称为电子陶瓷，它广泛用于制作电子功能元件，是多数以氧化物为主成分的烧结体材料。主要包括绝缘陶瓷、压电陶瓷、介电陶瓷、半导体陶瓷、超导陶瓷和磁性陶瓷等。2006 年国内生产电子陶瓷材料共 3150t，产值达 19480 万元，增长 17.1%；2008 年及 2009 年国内介质陶瓷材料产量、产值见表 3-31。

表 3-31　2008 年及 2009 年国内介质陶瓷材料产量、产值

项　目		产量			产值		
		2008 年/t	2009 年/t	增长率/%	2008 年/万元	2009 年/万元	增长率/%
圆片电容器陶瓷材料	中高压	约 2180	约 1900	−12.8	约 8400	约 7600	−9.5
	低压	约 600	约 520	−13.3	约 1200	约 1060	−11.7
	合计	约 2780	约 2420	−12.9	约 9600	约 8660	−9.8
MLCC 电容器陶瓷材料		约 800	约 780	−2.5	约 16000	约 15550	−2.8
合计		约 3580	约 3200	−10.6	约 25600	约 24210	−5.4

合成电子陶瓷粉末的主要方法有固相法、溶液法、气相反应法。压滤产生悬浮颗粒废水；喷雾干燥时产生粉尘（废气）；烧结时发生化学反应：$TiO_2 + BaCO_3 \longrightarrow BaTiO_3 + CO_2\uparrow$，一般采用电烧结炉，烧结温度 1300℃左右。固相法生产电子陶瓷的典型工艺流程如图 3-26 所示。

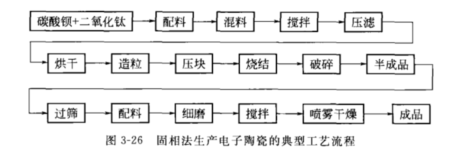


图 3-26　固相法生产电子陶瓷的典型工艺流程

3.6.3　焊接材料产生的有毒有害物质

焊接的具体工艺和产生有毒有害物质的问题已在第 2 章讨论过。我国电子锡焊料年递增率为 15%～20%，2007 年年产量为 109184t，其中无铅焊料产量约

43675t，产品中焊丝、焊条占相当大的比重（约占焊料市场的50%以上），从事电子锡焊料生产的企业约400家。

电子焊料按环保分类分为有铅焊料与无铅焊料。传统的电子产品在焊接组装时，无一不是用铅锡合金做焊料的。近年来，随着人们环保意识的增强，充分认识到铅对人体的毒害。各国主要电子企业纷纷研究无铅焊接工艺来逐渐取代锡铅焊接，几乎所有的无铅焊料都是以Sn为主要成分来发展的，大多都是通过添加In、Ag、Bi、Zn、Cu和Al等元素构成的多元共晶合金系。根据环境保护要求及工业实际应用，在电子装配工业中能全面替代SnPb的无铅焊料必须满足以下诸方面要求，即：低熔点、润湿性、可用性和价格等。目前普遍推荐使用的锡铅共晶替代合金材料见表3-32，主要集中在使用SnAg、SnCu、SnAgCu、SnBi、SnZn等合金焊料。焊料有很多种类型的产品，有焊条、焊块、焊丝、焊锡粉末、焊锡球和焊膏。

表3-32 推荐使用的锡铅共晶焊料替代合金

组织或机构	原推荐的焊料合金	现推荐的焊料合金
NEMI	Sn0.7Cu,Sn3.5Ag,SnAgCu	Sn3.9Ag0.6Cu(再流焊) Sn0.7Cu(波峰焊)
NCMS	Sn3.5Ag,SnAgCu,Sn3.5Ag0.5Cu1.0Zn	
BRITE. EURAM	SnAgCu,Sn2.5Ag0.8Cu0.55b,Sn0.7Cu3.5Ag	
IDEALS(EU)	Sn3.8Ag0.7Cu 最佳合金，有替代潜力的有 Sn0.7Cu,Sn3.5Ag,SnAgBi	
JIEDA&JIETA	波峰焊：Sn0.7Cu,Sn3.5Ag 再流焊：Sn3.5Ag,Sn(2～4)Ag(0.5～1)Cu	Sn3.0Ag0.5Cu

然而，这些无铅焊料也是各有所长，并非十全十美，具体实施起来还存在几个大问题，如原料成本仍然高于标准Sn/Pb工艺、对湿润度的限制有所增加、要求在波峰焊工艺中保持惰性气体状态（要有足量氮气）以及可能将回流焊温度升到极限温度范围（235～245℃之间）而提高了对各种元件的热性要求等，仍有待进一步研究。由于无铅焊接要求采用新的焊料和新的焊接设备，出于成本考虑，国内还是以出口和外资企业为主，内资企业包括一些大型企业，有的处于观望状态，有的在进行试点，有的在少量生产出口产品，推进缓慢。

随着电子工业的不断发展，传统的方法将不断改进和完善，新的、高效率的焊接方法也将不断涌现。

3.7 电镀产生的有毒有害物质

电镀指借助于电流作用，将有关金属均匀涂覆到基底材料表面的过程。电镀材料按功能分为：基底材料、镀层材料和各类添加剂。电镀的生产工艺分三部分：前处理、电镀、后处理。电镀的主要环境问题和所使用的药剂内的化学物质密切相关。表3-33给出了电镀铜添加剂及工艺。电镀产生的主要毒害物质见表3-34。

表 3-33　电镀铜添加剂及工艺

名称配方	SH-110	LC153	名称配方	SH-110	LC153
硫酸铜/(g/L)	100	100	HB/(mg/L)	0.5～1	
硫酸/(g/L)	200	200	OP-21/(g/L)	0.5	
氯离子/(mg/L)	40	20～90	LC153(起始)/(mg/L)		3～5
SH-110/(mg/L)	10～20		LC153(补充剂)/(mg/L)		1～2

表 3-34　电镀产生的主要毒害物质

废弃物和污染的来源	主要成分或污染物
前处理(除油、清洗、酸浸、清洗、电解除油、中和等)	酸性气体、有机烟雾
	废酸、碱(金属、氟化物、氰化物、酸碱)
	报废溶剂(金属、氟化物、氰化物、有机清洗剂)
电镀及清洗	报废的电镀液(金属、氟化物、氰化物、酸碱等)
	清洗废水(少量金属、氟化物、氰化物、陶瓷等)
	电镀污泥(金属、氟化物、氰化物、陶瓷等)
报废镀件和使用后的镀件	基底金属和镀层金属、其他基底材料

当前我国电镀工业主要存在以下几方面的问题，即工业布局欠合理，电镀工业的分布和发展缺乏总体及完整的规划，由于工厂多，规模小，专业化程度低，造成生产效率低，经济效益差；对电镀工业和电镀技术研究投入不够，缺乏必要的技术支撑；物耗、能耗和水耗大大超过国外平均水平，废弃物处置随意性大。

3.8　污染防治技术

从电子工业的产污分析可以看到，无论是废气还是废水，整个行业的污染物排放集中在一些特定的因子上，具有一致性。只要对这些特定污染因子加以控制，就可以达到预期的环保目标。针对这些性质不同的排放因子，使用到的污染控制技术也不尽相同。但目前国内外电子专用材料生产企业对废水和废气同一排放因子采用的处理流程基本相同。值得一提的是，所有使用的处理方式在整个电子工业都具有普遍性，都是相当成熟的控制技术。

3.8.1　废水处理

企业的废水主要包括酸碱废水、含氟废水、金属废水、有机废水、清洗水回收系统废水、纯水站废水、废气洗涤塔排水及冷冻空调系统排水等。

(1) 酸碱废水

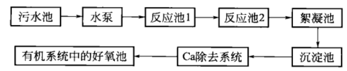
对于酸碱废水处理前的 pH 值一般在 3～11 范围内，时间间歇性强。在排放水体或进行生物处理或化学处理之前，必须进行中和，使废水的 pH 值达到 6.5～

8.5。一般采用化学中和法，首先在废水收集槽内进行混合，再经过一次中和池、二次中和池进行处理。在此期间，根据废水水质情况自动投入 NaOH、H_2SO_4，在强力搅拌下进行混合、反应，废水经处理达到排放标准后排放。如果水质达不到排放标准，再返回调节池进行二次处理。但对于工业废水中酸碱物质浓度高达3%～5%的废水，应首先考虑其回收。

（2）含氟废水

含氟废水的治理技术主要为化学沉淀法，即投加化学药品形成氟化物沉淀或氟化物被吸附于所形成的沉淀物中而共沉淀，然后分离固体沉淀物即可除去氟化物。在电子工业中，通常使用一级或二级沉淀，投加 $Ca(OH)_2$ 或 $Ca(OH)_2$ 和 $CaCl_2$ 的混合物产生难溶于水的 CaF_2 沉淀。石灰沉淀的化学反应为：$2HF+Ca(OH)_2 \longrightarrow CaF_2\downarrow+2H_2O$。

加入适量絮凝剂以使废水中的氟化钙形成便于分离的矾花。当絮凝反应完成后，进行泥水分离，池底污泥由污泥泵抽到污泥浓缩池。浓缩后的污泥经压滤机压成含固量40%的泥饼，经过处理可以用于制砖等回收再利用。上清液抽回缓冲池再处理，出水监测合格后排放。



上述沉淀法的处理效率较高，技术成熟，但要求加药量较大，会产生大量的污泥，一方面提高了污染治理的成本；另一方面将会导致污染转移。根据资料显示，氟化物去除率达到98%时化学计量比的钙用量约为140%，而此后的氟化物增加1%的去除率，便需要增加近20%计量比的钙。

（3）金属废水

金属废水的处理主要用化学沉淀法，废水中含有危害性很大的一些重金属和某些类金属（如砷）。其处理需要以下四个过程。

① pH值的调节及沉淀　去除排放废水中的金属离子，将pH值调节到11或12时，大多数金属离子如铜，可以转换成不可溶的金属氢氧化物。不溶解的金属沉淀可以从溶液中去除。

② 凝结反应　pH值调节后，在溶液中加入负离子聚合物形成金属氢氧化物凝结。凝结后废水分层。

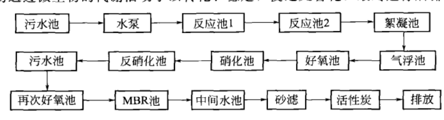
③ 沉淀　较慢的混合过程通过沉淀，将废水中的沉淀物从废水中分离出来，另行收集排放。

④ 中和　在排放前在金属废水中加入酸进行中和。

（4）有机废水

有机废水的处理一般使用生物降解的方法，其中包括好氧生物处理和厌氧生物处理两大类。废水生物处理的主要目的是使水中的有机污染物通过微生物的代谢活动予以转化、稳定，使之无害化。

电子工业生产过程中用到大量有机溶剂，有几十种之多，但是由于其排水量大，有机物浓度都很低。早先的电子企业并不对有机废水进行单独处理，主要通过稀释降低最终废水中的COD。有机废水的处理一般使用生物降解的方法，其中包括好氧生物处理和厌氧生物处理两大类。废水生物处理的主要目的是使水中的有机污染物通过微生物的代谢活动予以转化、稳定，使之无害化，最终达标后排放。



好氧生化处理方法对低浓度废液中COD去除率达80%以上，但同时会增加能耗和污泥的产生。

（5）氰化物废水

目前，电子工业主要产生氰化物废水的工艺为含氰电镀。关于氰化物废水的处理方法，大部分均以氧化处理为主。氰化物废水具有强烈的毒性，尤其是酸性条件之下，由于HCN毒性气体的产生，使其毒性更大。对于氰化物废水的处理，首先必须先分离收集，再加以碱化，之后再加以氧化处理。大概可以分为四种氧化处理方法：氯氧化法、次氯酸根氧化法、臭氧氧化法、电解氧化法与湿式氧化法。

（6）含氨废水

电子生产过程的刻蚀工序等会大量使用氨水、氟化铵及用高纯水清洗，由此产生高浓度的含氨废水排放。通常，这部分废水的处理方法包括次氯酸钠氧化法、吹脱法、硝化反硝化法等。

吹脱法用于处理高浓度氨氮废水具有流程简单、处理效果稳定、基建费和运行费较低等优点，实用性较强（流程图如图3-27所示）。处理生产过程中排放的含NH_4OH和NH_4F废水，通过调节pH至碱性，经脱气塔吹脱走废水中的氨气，使NH_4^+浓度降至100×10^{-6}以下，检测合格后排入废水站氟处理系统，再进一步除F^-；不合格的水将回流再处理。吹脱出来的氨气到吸收塔中，加酸吸收成$(NH_4)_2SO_4$，气体循环回脱气塔，$(NH_4)_2SO_4$收集后委托外运。

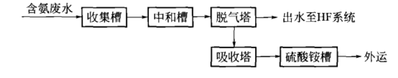


图3-27　吹脱法处理含氨废水流程图

（7）含铜废水

随着半导体组件尺寸的缩减，铜金属联机的普及率也逐渐增加，铜金属将取代铝合金成为新时代的金属联机。目前铜制程大部分采用电镀法的技术，故电镀液中

的铜离子亦成为废弃物处理的问题。一般电镀铜制程有两种废液产生：一种为电镀槽内的硫酸铜废液；另一种为晶圆清洗后的洗涤水。在硫酸铜电镀的废液中，其组成可包括硫酸铜、硫酸及微量的特殊有机及无机的添加物。而铜以二价铜离子（Cu^{2+}）方式存在，浓度约为17000mg/L，硫酸含量约为15%（质量分数）。洗涤水废液方面，则为冲洗后纯水及其残余的电镀液，其成分有10～100mg/L的溶解Cu^{2+}，及pH值大于2的酸液。

若要大量采用铜制程时，必须要有足够的铜离子回收设置。但现在半导体厂的废弃回收系统多无此项功能，故必须单独的设置。目前半导体设备商在铜制程设备上，直接设置一套铜离子回收系统，处理电镀废液及其洗涤水内的铜离子，使其铜的含量低于0.01mg/L。

该系统的回收结构与操作如图3-28所示。第一个单元为电采单元（electro-winning unit），用于采集电镀槽内硫酸铜废液的铜金属。第二个为两阶段中和单元，整合处理电采程序后的残液与清洗晶圆水，调整其pH值。第三个是选择性离子交换单元，用来去除溶解其中的Cu^{2+}，使其浓度降到10^{-9}级，以便排放到厂区的废水处理系统。

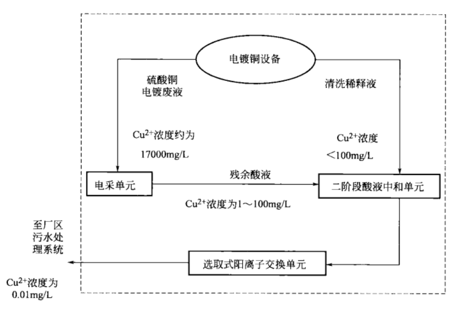


图3-28 金属铜回收和水溶液处理系统示意图

（8）含镉废水处理

含镉废水的处理方法主要如下。

① 聚合硫酸铁法 镉在碱性条件下，生成难溶、稳定的沉淀物。利用镉和聚合硫酸铁在碱性条件下的凝聚和共沉淀作用来处理含镉废水。在pH值9左右，聚合硫酸铁加入量为40mg/L，聚丙烯酰胺投加量为0.4mg/L时，含镉浓度为15mg/L的废水，镉的去除率达93%以上。

该法的特点为操作简单、成本较低，适用于循环水处理系统回用水的处理。

② 硫化物-聚合硫酸铁沉淀法　硫化物-聚合硫酸铁沉淀法是根据溶度积原理，向废水中投加硫化钠，使硫离子与镉等金属离子反应，生成难溶的金属硫化物；同时投加一定量的聚合硫酸铁，生成硫化铁及氢氧化铁沉淀。利用其凝聚和共沉淀作用，既强化了硫化镉的沉淀分离过程，又清除了水中多余的硫离子。

③ 铁氧体法　向含镉废水中投加硫酸亚铁，用氢氧化钠调节pH值至9～10，加热，并通入压缩空气，进行氧化，即可形成铁氧体晶体并使镉等金属离子进入铁氧体晶格中，过滤达到处理目的。

研究试验结果表明，铁氧体法去除废水镉等多种重金属离子是可行的。工艺条件是：硫酸亚铁投加量为150～200mg/L，pH值9～10，反应温度50～70℃，通入压缩空气氧化20min左右，沉淀30min，镉的去除率99.2%以上，出水镉含量小于0.1mg/L。

如果将上述方法处理的废水，再经过活性炭吸附，其处理效果会更好。

(9) 含砷废水处理

砷的治理技术以物理化学法为主，如石灰沉淀法、铁盐法、铁氧体法等，其中石灰沉淀法是最为常用的方法，采用石灰法辅以混凝、沉淀、过滤、活性炭吸附等工艺，可取得良好的处理效果。

3.8.2 废气处理

电子工业生产废气主要来自生产过程中产生的工艺废气，包括颗粒物、酸性废气、碱性废气、有害废气和有机废气等。

(1) 除尘技术

回收废气中颗粒物的除尘技术就是利用两相流动的气固或液固分离原理（包括重力分离、惯性力分离、离心力分离、库仑力分离、水膜除尘和过滤）捕集气体中的固态或液态颗粒物。常用的除尘技术有机械除尘、静电除尘、湿式除尘、布袋除尘。

旋风除尘器是利用旋转气流产生的离心力使尘粒从气流中分离的装置，它结构简单、占地面积小、投资低、操作维修方便、压力损失中等、动力消耗不大，一般用来捕集5～15μm的颗粒物，除尘效率可达80%，其主要缺点是对捕集<5μm颗粒的效率不高；静电除尘器是利用高压电场使颗粒荷电，并在电场力的作用下使颗粒从气体中分离沉降出来的装置；袋式除尘器是利用多孔过滤材料分离捕集气体粉尘的装置，除尘效率一般可高达99%，是一种高效过滤式除尘器。

(2) 酸性气体处理

目前，行业中对酸性气体的处理一般都可以通过设置NaOH碱液喷淋塔吸收

系统进行处理，采用湿式洗涤塔技术。使用5%～10%的氢氧化钠或水作为吸收剂，通过吸收剂与废气接触发生物理（溶解）或化学（中和）反应，去除废气中的酸性物质。酸废气喷淋洗涤塔的喷淋液（NaOH 水溶液）循环使用，根据喷淋塔循环液的 pH 值补充 NaOH 溶液。

湿式洗涤塔可处理废气中的粒状物，同时也可去除废气中所含的气态污染物。其基本原理是利用气体与液体间的接触，把气体中的污染物传送到液体中，然后再将清洁的气体与被污染的液体分离，达到清净气体的目的。气流中的粒状污染物与水或洗涤液接触后，液滴或液膜扩散附着在排气中的粒子上，或者增湿于粒子，使粒子凝集变大，通过重力、惯性力、热力及静电力等作用，达到分离去除的目的；气态污染物则通过紊流、分子扩散等质量传送，以及化学反应等现象传送入液体，达到与进流气体分离的目的。

湿式洗涤塔的优点在于：①湿式法处理废气时包含冷却、增湿、集尘及吸收等作用。不但能去除气流中夹带的粒状物，同时也可吸收去除气态的空气污染物；②对某些气态污染物而言，利用湿式吸收处理，可以生产或回收有用的化学物质；③对于污染物的突增负荷，可调整水量，继续维持高效率操作。当然，该处理技术也存在自身的缺点：①此法将空气污染转换为水污染问题，所使用的吸收液可再利用或者需处理后才能排放，必须增加固液分离设备；②具有腐蚀性的气体或吸收液，常使材料选择及保养工作较干式法更为严格；③不易润湿的粒状物以及不希望水湿的有价回收物质等，不适用湿式处理法；④用水量大，增加操作成本。此外，经处理后的排气，由于受到冷却，以致降低浮力，减少上升高度，必要时须除湿、再加热后才排出。湿式洗涤塔的处理效率取决于污染物的溶解能力、使用吸收剂的类型、洗涤塔的物理构造和媒介接触面。据美国 EPA 调查报告，湿式洗涤塔的处理效率可达 90%以上。

(3) 碱性气体处理

与处理酸性气体一样，行业中碱性废气通过酸液喷淋吸收系统（吸收液为 H_2SO_4 水溶液）进行处理。其原理与用碱液喷淋塔吸收系统处理酸性气体一致。H_2SO_4 供液装置通过双层管道供至酸液喷淋塔 H_2SO_4 供液泵系统，根据喷淋塔循环液的 pH 值补充 H_2SO_4。

(4) 有机废气处理

行业中使用的绝缘材料、溶剂、清洗剂、显影剂、光刻胶、蚀刻液等中含有大量有机物成分。在工艺过程中，这些有机溶剂大部分通过挥发成为废气排放。目前，针对这种气体排放，一般采用吸附、焚烧或两者相结合的处理方法。

① 吸附法　吸附是利用多孔性固体吸附剂处理混合气体，使其中所含的一种或多种组分吸附于固体表面上，达到分离的目的。吸附剂选择性高，能分开其他过程难以分开的混合物，有效地清除（或回收）浓度很低的有害物质，净化效率高，设备简单，操作方便，且能实现自动控制。但固体吸附剂的吸附

容量小，需要大量的吸附剂，设备庞大，且吸附后吸附剂需要再生处理，是吸附处理的主要缺点。生产场所挥发出来的有机废气通过局部排风罩收集，经管道送至吸附净化系统。一般采用活性炭作为吸附剂。因为活性炭是非极性吸附剂，对废气中水蒸气的灵敏度不高，且价格便宜。

② 焚烧法　焚烧法是指通过热氧化将有机物转化为 CO_2 和水。同时，焚烧对处理稳定流量和浓度的废气也是一种很好的方法。在热氧化中，有机废气流经过加热，气相中的有机物被氧化。为节省燃料使用，通常还使用热交换器，回收焚烧产生的热量对进口气体进行预热。对于处理大流量、低浓度的气体，通常都要采用这种方法。采用直燃式焚烧炉或蓄热式焚烧炉对有机废气进行燃烧处理，有机废气去除效率可达 98%以上。但能耗高，投资大，易氧化空气中 N_2。

③ 沸石浓缩转轮再生法　也有一些生产厂使用沸石浓缩转轮再生的方法处理有机废气，即用热空气加热将有机物从沸石浓缩转轮上脱附解吸出来，脱附下来的有机物已被浓缩成浓有机废气，进入燃烧器燃烧去除。有机废气处理设备的净化效率大于 90%。含有有机废气的排风经转轮吸附装置吸附后，其中的有机废气的浓度达到排放标准，可排入大气。浓废气燃烧处理装置的燃料为天然气。

（5）有毒气体

电子行业中通常会用到硅烷、磷烷、砷烷等无机物，这些物质在使用过程中也会挥发成为废气排放。这些废气所含的物质往往毒性很大，且易燃。通常，对这种特殊气体要求进行“源头处理”（POU），即在使用这种气体的设备处装有控制系统，在这些特殊气体进入真空泵前对它进行处理，以去除这些物质，避免其进入主要的排气管。通过装有活性炭和有机碱的吸附筒对废气进行吸附处理，再通过湿式洗涤塔内的碱性溶液与酸性废气进行中和。对于既不能被有效吸附又非酸性的气体则广泛采用 ESCAPE 系统，将燃烧室与洗涤塔集成在一体，在燃烧室内根据气体的性质和构成采取氧化、还原、高温分解的方式对其进行热分解，产生的气体再进入碱性的湿式洗涤塔进行再处理，以除去生成酸性气体和悬浮颗粒，从而保证最终排放不对环境和人体造成危害。

（6）含氟气体

在半导体制造的干蚀刻、化学气相沉积后的清洗过程中，需要大量使用全氟化物（PFCs）气体，如 NF_3、C_2F_6、CF_4、C_3F_8、CHF_3、SF_6 等，这些全氟化合物由于在红外光区有很强的吸收，而且在大气中长期停留，一般认为是造成全球温室效应的主要来源。目前在全球范围内的半导体企业正在针对此现象进行减排。主要方式包括：①改变工艺；②化学品替代；③回收与再利用；④PFCs 废气排放治理。

为有效处理 PFCs 废气，企业一般会对这部分气体进行“源头处理”。由于 PFCs 的 C—F 键能量稳定，不易分解，通常需要温度至少高达 1100℃以上才能破坏，因此主要采用燃烧的方式，并提供水气使其分后再结合成 HF 与 CO_2。处理后

的废气一般进入湿式洗涤塔进行再处理。

思考题

1. 电子工业控制污染有何必要性?
2. 国内外有哪些针对电子工业污染物排放的标准?
3. PCB生产过程中产生污染的主要工序有哪些?
4. 简述印制板废水、废气、废渣的处理技术。
5. 简述PCB实现清洁生产的生产工艺改进技术。
6. 半导体生产过程易产生哪几类毒害物质?试举例。
7. 电子元件生产过程易产生哪几类毒害物质?
8. 显示器件生产过程易产生哪几类毒害物质?
9. 电镀工业易产生哪些问题?
10. 为什么要使用无铅焊料?对无铅焊料合金有什么要求?目前最有可能替代Sn/Pb焊料的合金材料是什么?

第4章

电子产品中的主要毒害物质

据工业和信息化部的统计数据，2008 年规模以上电子终端产品制造业的主要产品产量情况见表 4-1。计算机、通信设备成为电子产品制造业的中坚力量，程控交换机、手机、微型电子计算机、显示器、彩色电视机、激光视盘机等主要产品产量都已超过全球总量的 1/3，连续多年居世界产量第一。

表 4-1 电子终端主要产品产量状况表 (2008 年)

产品名称	单位	数量	产品名称	单位	数量
移动通信手持机	万部	55964.0	微型电子计算机	万部	13666.6
程控交换机	万线	4583.9	其中:笔记本计算机	万部	10858.7
传真机	万部	769.9	打印机	万部	4334.0
光通信设备	万部	49.38	载波通信设备	万部	
收音机	万部	6071.87	录像机	万部	
彩色电视机	万台	9033.1	数码相机	万台	8188.3

2008 年，我国规模以上电子终端产品制造业的工业增加值同比增长 15.3%，占全国工业增加值的 4.4%。计算机产品工业增加值占电子终端产品制造业的 47.6%，通信设备产品工业增加值占电子终端产品制造业的 33.9%，如图 4-1 所示。

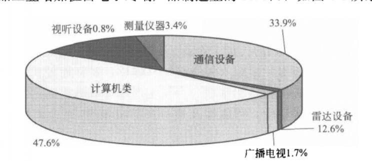


图 4-1 电子终端产品行业结构状况—工业增加值贡献率

2010 年，我国生产彩色电视机 1.18 亿台，手机 9.98 亿部，微型计算机 2.46 亿台，数码相机 9 千万台，均名列全球第一，全球制造大国地位更加凸显。

4.1 生产过程及产污分析

4.1.1 电子终端产品的生产工艺

电子终端产品（整机）尽管范围广，种类繁多，究其产品共同特征表现为：

电子终端产品＝印制电路板＋结构件＋显示器/屏＋机壳

所有这些电子终端产品（整机）都是以先进的零部组件和电子信息系统技术为基础，逐步发展起来，其生产过程主要有产品的零部组件准备齐套（如印制电路板、结构件及配套件等）、总装、调试、测试、例行试验、包装及成品发放等工序，总体工艺流程如图 4-2 所示。

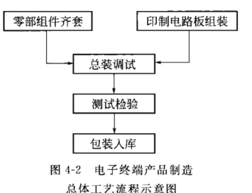


图 4-2 电子终端产品制造总体工艺流程示意图

这里值得指出，我国整机产品制造业的发展趋势是在整个产品制造链条中不断地进行分工细化和专业化。计划经济时代“大而全、小而全”（从零部组件生产一直到整机出厂都是自己加工生产）的企业基本消失，现代电子终端产品制造厂形成整机装配厂模式，主要承担着产品总装、新品研发、市场开拓和售后服务，产品中的零部组件，广泛采用国际流行的生产外包方式，通过专业化的零部组件制造商外协加工形式组织生产。例如，我国目前已经形成了印制电路板、电视机外壳、计算机外壳、手机外壳、数码相机外壳、消费电子产品外壳与结构件的专业产业链。由此，现代电子终端产品制造厂不涉及零部组件（如印制电路板、机箱/机壳、结构件、配套件等）的生产。近年来，电子终端产品生产企业为加快整机制造的研发速度，降低成本，缩短产品上市时间，提高市场竞争力，以致把印制电路板组装也委托给专门从事 SMT（表面贴装）、EMS（电子制造服务）的代加工企业。

印制电路板（俗称板卡）组装（板级组装）作业，是任何现代电子终端产品和电子装置系统的制造都必须具备的基础。为美化产品外观和提高产品使用寿命，在电子终端产品总装生产过程中，可能涉及整机产品机箱/机壳表面喷漆或粉末喷塑涂装生产作业。

（1）印制电路板（PCB）组装生产线

现代电子产品追求轻、薄、短、小、多功能、高可靠性、低成本，印制电路板

组装（printed circuit board assemble，PCBA）工艺技术正趋向小型化、微型化、密集化、快速和绿色电子，由传统的通孔插装工艺（THT）向表面贴装工艺（SMT）发展。据统计，2000 年全国约有 300 多家引进了 SMT 生产线进口贴片机约 1500 台，2004 年、2005 年连续两年引进近 9000 台，到 2006 年底我国有近 2 万条 SMT 生产线，拥有自动贴片机约近 5 万台，2006 年和 2007 年引进贴片机数量均突破了年 1 万台大关。SMT-THT 的贴插混装工艺，是当今电子产品生产企业最普遍采用的一种电子组装方式。

贴装工艺包括焊膏印刷、贴片、回流焊，插装工艺包括器件成形、点胶、插件、波峰焊、清洗以及检测、返修等工序。工艺设备主要有丝网印刷机、点胶机、贴片机、回流焊炉、切脚机、插装机、波峰焊机、烘箱、超声波清洗机及测试设备、返修台等。

电子焊接是印制电路板组装的核心工序，使用焊锡膏（回流焊）、焊锡丝（波峰焊、手工焊）、助焊剂按电子线路的要求对电子元器件、电子组件进行电子装联。

有性能特别要求的（主要是用于军事、航空、航天、航海的电子装备）还要进行印制电路板组装的表面清洗和三防处理（防潮、防霉、防盐雾），一般使用超声波浸洗设备或气相清洗设备和静电喷漆工艺。

（2）喷漆生产线

采用静电喷漆设备，利用高压电场的作用，将涂料涂到工件表面上。典型的生产线主要由循环水帘式喷漆房、喷枪、排风装置、静电发生器、烘漆设备及悬挂链输送机等组成。

（3）喷塑生产线

采用静电粉末喷涂工艺，喷涂作业在喷粉室进行。典型的生产线主要由静电发生器、控制器、供粉器、喷粉室、喷粉枪、多管芯旋风粉末闭路回收装置、压缩空气、烘道（红外线电加热）、悬挂链及其输送机等组成。电子产品机箱/机壳喷塑一般使用环氧树脂粉末涂料、聚氨酯树脂粉末涂料，固化温度 160～200℃，采用密闭式联动流水生产线。

4.1.2　产污分析

如图 4-3 所示是电子终端产品制造流程与废气产生源示意图，典型工艺流程和产污节点分析见表 4-2，废气污染源和主要污染物分析及污染控制措施见表 4-3。

生产过程及产污分析表明，行业废气排放的污染物主要是锡、铅和 VOC（苯系物及乙醇、异丙醇、丙酮等）。

在电子终端产品制造业中，几乎所有生产企业都要产生来自电子焊接作业的回流焊炉、波峰焊炉及手工焊的焊锡烟气，从污染源角度考虑，这是电子终端产品制造业的唯一共同特征。焊锡烟气在早期直接排放，随着人们环保意识的增强，现在一般采用活性炭过滤净化设备处理后排放。近年来，为免除在厂房内布设复杂的排

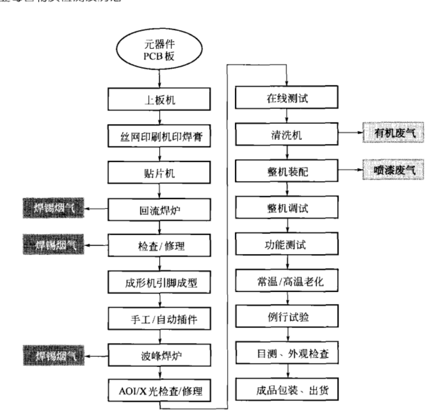


图 4-3 电子终端产品制造流程与废气产生源示意图

表 4-2 电子终端产品制造业的典型工艺流程和产污节点分析

生产线	典型工艺流程	产污节点
SMT 生产线	PCB、焊膏、红胶→印刷→器件贴片→回流焊→检验	回流焊炉 波峰焊炉 手工焊 超声波清洗机
THT 生产线	器件成形→插装→波峰焊→超声波清洗→检测	
PCBA 混装生产线	PCB→SMT→THT→检修→在线测试→功能测试→老化→机架装配	
电路板三防喷漆生产线	PCBA→酒精清洗→预烘→保护→驱潮→喷涂清漆→固化→检验	超声波清洗机 喷漆室、烘干室
机箱/机壳喷漆生产线①	保护隔离→喷底漆→烘干→打磨→烘干→喷面漆→烘干→成品	喷漆室、烘干室
机箱喷塑生产线	装挂上线→静电喷粉→高温固化→冷却→下线→成品	喷粉室、固化室

① 机箱/机壳采用彩涂板（彩色有机涂层钢板），则无喷漆生产线。

表 4-3 电子终端产品制造业的废气污染源和主要污染物分析及污染控制措施

污染源	产生的工序	主要污染物	主要污染控制措施
焊锡烟气	回流焊/波峰焊/手工焊	Sn、Pb	活性炭吸附装置 高压静电过滤器 高密度过滤器-活性炭吸附器组合装置

续表

污染源	产生的工序	主要污染物	主要污染控制措施
有机废气	电路板清洗机	VOC(乙醇、异丙醇、丙酮等)	活性炭吸附装置
喷漆废气	喷漆室、烘干室	VOC(二甲苯、甲苯、苯、酯类、酮类、醇类等)	水帘式除漆雾装置+活性炭吸附装置 油基型(如柴油)吸收式除漆雾装置 乳化剂吸收除漆雾装置
喷塑废气	固化室	含热废气、树脂粉末(聚酯树脂、固化剂、颜料、填料、助剂)等	旋风过滤粉末闭路循环回收系统

烟管道系统，适应不断变化的工艺过程的要求，市场上推出组合盘式过滤方式的烟气净化装置，过滤方式有泡沫塑料过滤器、纤维过滤器、高压静电过滤器、活性炭过滤器、HEPA高密度过滤器等多种形式，组合过滤效率可达到99%以上。通过组合方式处理后的净化空气可不外排，在作业场所进行空气循环。

在电子终端产品制造业中，有部分企业可能产生来自电路板清洗机的有机废气(使用有机溶剂型清洗剂)、电路板三防喷漆废气、机箱/机壳喷漆废气。电路板清洗使用酒精、丙酮、异丙醇等有机溶剂，在超声波清洗机工位上设置局部排风系统(由抽风罩、管道、风机和排气筒组成)，早期直接排放，现在通常采用固定床活性炭吸附装置处理后排放，净化效率可达到90%以上。

电路板三防喷漆一般使用聚氨酯类清漆，电子终端产品特别是家电产品的机壳表面涂装以使用环氧树脂涂料、聚氨酯涂料居多，所含有机溶剂及其使用的稀料主要有二甲苯、醋酸酯类、酮类、丁醇等。喷漆作业废气成分主要为漆雾、VOC。利用水作为介质吸收分离漆雾来净化喷漆废气，在国内国外的喷漆涂装行业中，早在20世纪60年代末70年代初广为应用。但仅对漆雾（固态漆粒）有较好的处理效果，还需要通过活性炭吸附净化处理装置或采用其他吸收装置去除“苯系物”。80年代出现了以油基型（柴油、煤油）、乳化剂、混合吸收剂等作为净化介质，可同时净化漆雾和苯系物，净化效率可达到80%以上的效果。

机箱/机壳喷塑作业，固化工序有局部排风系统外排含热废气，粉末树脂涂料中含有胺类（如双氰胺）、酰胺类（如己二酸二酰肼）、酚类、有机酸（酐）类、有机酸盐及其加成物类等的固化剂。在粉末喷塑时，实际上涂覆效率一般在40%～70%，还有50%粉末是过剩的。为降低成本、提高经济性，从生产工艺角度考虑必须对这些过剩的粉末采用回收闭路循环系统，不外排含尘废气。粉末回收方式有布袋式、旋风/布袋式、过滤带/布袋式、滤芯过滤喷室、可换色的滤芯式回收系统等多种形式。

4.2 电子产品中主要有毒有害物质

电子产品在给人类生活带来便利的同时，使用寿命也是有限的。近几十年来，

电子产品升级换代周期不断缩短，更新速度越来越快，大量的电子产品变成了堆积如山的电子垃圾。目前电子电器产品中含有大量的重金属，如汞、锡、铅、六价铬等，此外还使用含有聚溴联苯（PBB）、聚溴二苯醚（PBDE）阻燃剂的阻燃塑料，电子废弃物具有组分复杂、数量大、危害大的特点，因此，如果不对报废电子产品进行恰当的处理，任意堆放或处理不当，将会造成严重的环境污染，对人类产生严重危害。

对废旧电子产品处理走在前列的是欧盟。欧盟经过近 10 年的讨论磋商，于 2003 年 1 月 27 日正式颁布了《关于报废电子电器设备指令》（简称 WEEE）和《关于在电子电器设备中限制使用某些有害物质指令》（简称 RoHS）。WEEE 指令鼓励报废电子电气设备及其部件和材料的回收与利用，要求欧盟各成员国必须在 2005 年 8 月 13 日前，建立允许最终拥有者和销售商将电子废弃物免费送回的系统，确保生产者或代表其的第三方建立使用最佳的处理回收的系统负责报废电子电气设备的处理、回收；对于 2005 年 8 月 13 日后投放市场的产品，生产者负责报废电子电气设备的处理、回收和处置费用。RoHS 指令则要求从 2006 年 7 月 1 日起，投放于欧盟成员国市场的新电子和电气设备不包含铅、汞、镉、六价铬、聚溴二苯醚（PBDE）和聚溴联苯（PBB）。按照欧盟提供的数字，虽然电子产品废弃物仅占欧洲人每年抛弃的 20 亿吨废弃物的大约 4%，但以每年 3%～5%的速度增长，数量增长比其他废弃物快 2～3 倍。欧盟希望通过制定 WEEE 及 RoHS 这两个环保法规来减少报废电子电器产品对生态环境的污染，保障欧盟电子电器工业的可持续发展。

我国是一个电子电器产品出口大国和消费大国，鉴于 WEEE 及 RoHS 指令使我国家电产品对欧盟的出口可能带来巨大影响，为了控制和减少电子产品对环境造成的污染，我国在 2003 年发布了《关于加强废弃电子电器设备环境管理的公告》（环发［2003］143 号），在 2006 年出台了《废弃家用电器与电子产品污染防治技术政策》（环发［2006］115 号），在 2007 年 9 月发布了《电子废物污染环境防治管理办法》（国家环境保护总局令第 40 号），2009 年 03 月 04 日发布了《废弃电器电子产品回收处理管理条例》（国务院令第 511 号），要求以环境无害化的方式回收、利用和处置电子废物。2006 年 2 月 28 日，中国信息产业部颁布《电子信息产品污染控制管理办法》。规定：在设计、生产电子产品时应当符合电子信息产品有毒、有害物质或元素控制国家标准或行业标准；电子信息产品生产者、进口者应在产品上标注环保使用期限、有毒有害物质的名称、含量、所在部件及其可否回收利用；包装物应采用无毒无害、易降解和便于回收利用的材料，并注明包装物材料名称；不得销售或进口不符合电子信息产品有毒、有害物质或元素控制国家标准或行业标准的电子产品。有毒、有害物质或元素是指电子产品中含有的铅、汞、镉、六价铬、多溴联苯（PBB）、多溴二苯醚（PBDE）等六种物质或元素。

根据欧盟 RoHS 指令以及我国的《电子信息产品污染控制管理办法》，电子产品中限制的六种有毒有害物质的限量标准为：

铅（lead）——1000mg/kg；

镉（cadmium）——100mg/kg；

汞（mercury）——1000mg/kg；

六价铬（chromium）——1000mg/kg；

聚溴联苯（polybrominated biphenyls，PBB）——1000mg/kg；

聚溴二苯醚（polybrominated diphenyl ethers，PBDE）——1000mg/kg。

4.2.1 铅的应用和危害

铅是一种银灰色重金属，熔点327.5℃，沸点1740℃，密度13.34g/cm^3。

作为最为广泛用于工业中的有色金属之一，全世界现在每年铅消费量的40%用于制造蓄电池，20%以烷基铅的形式加入汽油中作防爆剂，12%用作建筑材料，6%用作电缆外套，5%用于制造弹药，17%作其他用途。在电子工业中，铅及其化合物主要存在于各种合金电镀液、涂料、灯泡、CRT玻璃、焊料、蓄电池及部件的电极、电子陶瓷部件等。

铅是重金属污染中毒性较大的一种。调查显示，我国许多地方儿童铅中毒占有很高的比例，在我国南方以处理电子废弃物闻名的某镇，对150位儿童进行检测，铅中毒的有130多位。成年人铅中毒后经常会出现疲劳、情绪消沉、心脏衰竭、腹部疼痛、肾虚、高血压、关节疼痛、生殖障碍、贫血等症状。

铅中毒的危害主要表现对神经系统、血液系统、心血管系统、骨骼系统等终生性的伤害上。铅对多个中枢和外围神经系统中的特定神经结构有直接的毒害作用。在中枢神经系统中，大脑皮层和小脑是铅毒性作用的主要靶组织；而在周围神经系统中，运动神经轴突则是铅毒害的主要靶组织。

铅对神经系统的毒害主要体现在使铅中毒者的心理发生变化，例如成人铅中毒后会出现忧郁、烦躁、性格改变等症状。铅中毒会导致智力下降，据报道高铅儿童的IQ值平均比低铅儿童低4～6分。铅中毒会导致感觉功能障碍，例如很多铅中毒病人会出现视觉功能障碍：视网膜水肿、球后视神经炎、盲点、眼外展肌麻痹、视神经萎缩、眼球运动障碍、瞳孔调节异常、弱视或视野改变；或嗅觉、味觉障碍等。铅对周围神经系统的主要影响是降低运动功能和神经传导速度，肌肉损害是严重铅中毒的典型证明之一。

铅对心血管系统造成伤害，心血管病死亡率与动脉中铅过量密切相关，心血管病患者血铅和24h尿铅水平明显高于非心血管病患者。铅暴露能引起高血压、心脏病和心脏功能变化。

骨骼是铅毒性的重要靶器官系统，铅一方面通过损伤内分泌器官而间接影响骨功能和骨矿物代谢的调节能力；另一方面通过毒化细胞、干扰基本细胞过程和酶功能、改变成骨细胞-破骨细胞偶联关系并影响钙使系统从而直接干扰骨细胞的功能。

4.2.2 镉的应用和危害

镉是银白色有光泽的金属，熔点为320.9℃，沸点为765℃，密度为8.642g/cm³，有韧性和延展性。镉及其化合物在电子产品中主要存在于开关、弹簧、电池、塑料外壳、连接器以及PCB的电镀稳定剂和光泽剂等。

镉不是人体的必需元素，它在人体内的理想含量为零，人体内的镉都是通过工业接触、饮食、吸烟等途径经消化道和肺吸收的。镉的毒性较大，被镉污染的空气和食物对人体危害严重，日本因镉中毒曾出现“骨痛病”。通过镉及其化合物经食物、水和空气进入人体后产生的毒害作用，有急性中毒和慢性中毒之分。工业生产中吸入大量的氧化镉烟雾可发生急性中毒。早期表现为咽痛、咳嗽、胸闷、气短、头晕、恶心、全身酸痛、无力、发热等，严重时可出现中毒性肺水肿或化学性肺炎，中毒者呼吸非常困难，咳大量泡沫血色痰，可因急性呼吸衰竭而危及生命。误食镉化合物后可引起中毒，潜伏期短，通常经10～20min后，即可发生恶心、呕吐、腹痛、腹泻等消化道症状。长期接触镉及其化合物可产生慢性中毒，引起肾脏损害，主要表现为尿中含大量低分子量的蛋白，肾小球的滤过功能虽属正常，但肾小管的回吸收功能却降低，尿镉排出增加。

4.2.3 汞的应用及危害

汞（水银）为银白色的液态金属，常温中即有蒸发。汞及其化合物在电子产品中应用很广，主要存在于如整流器、温控器、继电器以及照明灯、电池、仪表、颜料等。

汞及其化合物属于剧毒物质。汞中毒（mercury-poisoning）以慢性为多见，主要发生在生产活动中，长期吸入汞蒸气和汞化合物粉尘所致。以精神-神经异常、齿龈炎、震颤为主要症状。大剂量汞蒸气吸入或汞化合物摄入即发生急性汞中毒。对汞过敏者，即使局部涂抹汞油基质制剂，亦可发生中毒。

4.2.4 铬的应用和危害

铬及其化合物在工业生产的各个领域广泛应用，是冶金工业、金属加工电镀、制革、涂料、颜料、印染、制药、照相制版等行业必不可少的原料。铬是人体必需的微量元素，在机体的糖类代谢和脂类代谢中发挥特殊作用，能增加人体内胆固醇的分解和排泄，是机体内葡萄糖能量因子中的一个有效成分，能辅助胰岛素利用葡萄糖。如食物不能提供足够的铬，人体会出现铬缺乏症，影响糖类及脂类代谢。

在电子产品生产中主要应用于电镀金属防锈涂层、电冰箱中作为碳钢冷却系统防腐剂和电池。

铬的毒性与其存在的价态有关，六价铬比三价铬毒性高100倍，并易被人体吸收且在体内蓄积，三价格和六价铬可以相互转化。三价铬主要被吸附在固体物质上面而存在于沉积物中；六价铬多溶于水中，而且是稳定的，只有在厌氧的情况下，才还原

为三价铬。三价铬的盐类可在中性或弱碱溶液中水解，生成不溶解于水的氢氧化铬而沉水体底泥。在工业废水中，主要是六价铬。环境中的三价铬和六价铬可以相互转化，所以近来规定水质标准，倾向于根据铬的总含量，而不是根据六价铬的含量。

铬对身体许多方面都会造成损害。六价铬化合物对皮肤有刺激和致敏作用，皮肤出现红斑、水肿、水疱、溃疡，皮肤斑贴试验呈阳性。铬疮是一种小型较深的溃疡，发生在面部、手部、下肢等部位。铬溃疡多发生于电镀、铬化学工业、硝皮工业等。日本曾报道铬引起鳞状上皮癌 2 例。铬酸盐及铬酸的烟雾和粉尘对呼吸道有明显损害，可引起鼻中隔穿孔、鼻黏膜溃疡、咽炎、肺炎，患者咳嗽、头痛、气短、胸闷、发热、面色青紫、两肺广泛哮鸣音、湿性啰音，及时治疗，症状可持续 2 周。国外报道，铬可引起肺癌。长期接触铬酸盐，可出现胃痛、胃炎、胃肠道溃疡，伴有周身酸痛、乏力等，味觉和嗅觉可减退，甚至消失。

4.2.5 PBB 和 PBDE 的应用和危害

电子产品为了防止因短路发生电热故障而引起燃烧事故，要求其中的塑料、连接器和作为电子元器件载体的印制电路板具有一定的阻燃性，因此制作过程时往往在树脂中加入阻燃剂。依据阻燃元素种类，阻燃剂有卤系（溴系及氯系）、磷系、氮系、硅系、锑系、硼系等，而阻燃性能较好的大多是卤素类阻燃剂。多溴二苯醚（PBDE）和多溴联苯（PBB）被添加于电子产品中作为溴化阻燃剂，常用的有十溴二苯基醚（DBDE）和八溴二苯基醚（OBDE）。电子产品由于含有 PBB 和 PBDE，在作为垃圾焚烧时会产生严重污染环境的二噁英（dioxine），可能造成严重且影响范围广泛的空气污染。二噁英属于氯化三环烃类化合物，是一类致癌物质及致畸胎性物质，有极高的毒性，而且非常稳定。因此，电子产品中禁止使用溴化阻燃剂已经成为世界性趋势，开发和使用含磷、氮、硅等阻燃元素的环境友好型电子产品引起越来越多人的关注，这具有十分重要的环保价值，也具有重大的经济意义。

如图 4-4 和图 4-5 所示为多氯联苯（PCBs）对环境和人类的影响，PBB 和 PBDE 也会产生类似的危害。

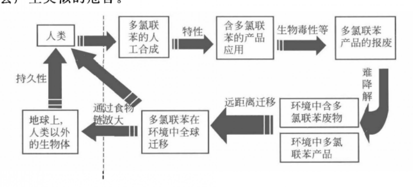


图 4-4 多氯联苯对环境和人类的影响

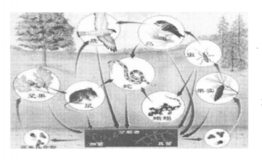




图 4-5 多氯联苯的生物蓄积性

(1) 生物蓄积性

由于多氯联苯(PCBs)具有亲脂憎水性，可通过生物富集过程在生物体内聚集。当 PCB 被食物链底端的生物吸收后，通过食物链逐级放大，一级一级传递，鱼类、猛禽、哺乳动物以及人类等由于处在食物链的顶端，所以会大量吸收 PCB，引起中毒。

(2) 远距离迁移性

多氯联苯(PCBs)物质具有半挥发性，能够从水体或土壤中以蒸汽形式进入大气环境或被大气颗粒物吸附，通过大气环流远距离迁移。在较冷的地方或者受到海拔高度影响时会重新沉降到地面上。而后在温度升高时，它们会再次挥发进入大气，进行迁移。这也就是所谓的“全球蒸馏效应”或“蚱蜢跳效应”。这种过程可以不断发生，使得 PCB 可沉积到地球偏远的极地地区，导致全球范围的污染传播。如今在地球两极以及珠穆朗玛峰都已监测到 PCB。PCB 的远距离迁移性使其在全球范围内扩散，通过食物链扩大，直接或间接地进入人体。

4.3 计算机内的主要毒害物质

中国人口众多，而且随着现代化进程的加快和人们生活水平的提高，电子产品普及率进一步上升，更新换代速度也逐步加快。近年来我国手机、电脑、打印机等新兴电子产品的消费量也逐年呈大幅度上升趋势，相应地，这些电子产品的更新换代速度远快于家电产品，废弃量逐年提升。家用电脑的参考使用寿命虽然为 6 年，但计算机产业的技术进步速度一直很快，使得电脑的更新换代周期越来越短，目前个人电脑的平均使用期限只有 2 年多。根据美国国家安全委员会估计，在发达国家，从 2006 年开始每向市场投放一台新电脑，就有一台旧电脑沦为垃圾。1997～2007 年间，美国估计淘汰 5 亿台电脑，意味着要产生 63 亿磅的废塑料和 15 亿磅的铅 (1lb≈0.45kg)。中国现在的电脑年销售量上千万台，根据中国电子工业年鉴统计和相关预测结果，未来几年我国电脑产业呈快速增长的态势，随着家庭电脑普及和原有用户对电脑的更新换代，废弃电脑数量也急剧增加，到 2010 年，预计电脑的年废弃数量将接近 2000 万台。

一般电脑由各种金属、玻璃以及塑料制成，制造一台个人电脑需要七百多种化学原料及重金属物质，而其中大约有一半的原料含有对人体有害的物质。比如，电脑显示屏的玻璃中含有铅；电路板焊料也含有铅；电路板中还有溴化阻燃剂；塑料内含有多溴化阻燃剂，以及其他未单独列出的数百种添加剂和稳定剂。半导体元器件中含有镉；开关和位置传感器中有汞；电池中有镍、锂、镉和其他金属；用于制造电脑机壳的塑料上面都涂有一层防火制剂，而这种防火制剂是有毒的；铁机箱中有防锈的电镀铬；而电线和老式包装套中则有聚氯乙烯。表4-4给出了台式电脑中对健康有影响的材料及其所在部位，其资源来源是：微电子和计算机技术公司（MCC），电子工业环保趋势，奥斯汀·得克萨斯（MCC），硅谷有毒物质联盟，国家毒物学规划关于致癌物质的第九次报告。从表4-4中可以看出，计算机内含有RoHS指令限制使用的六种有毒有害物质的量是非常大的，因此，如果不经处理，随意丢弃或是处理不当，其中的有害物质就会渗漏出来，对土壤造成严重的污染。而这些有害物质一旦渗入人类的食物链中，就会对人们生活，尤其是对儿童的发育产生不良后果；如果焚烧，也会因为原材料中释放的大量有害气体而对大气造成污染，甚至形成酸雨。因此，对废弃电脑内材料进行回收再利用、合理处理处置已是刻不容缓的任务。

表4-4　台式电脑中对健康有影响的材料一览表

名称	含量/%	回收率/%	用途/位置	对人体健康的影响
硅	24.8803	0	玻璃屏幕、固态元器件/阴极射线管、印刷电路板	可由呼吸吸入的晶体状硅会引起硅沉着病、肺气肿、呼吸道障碍疾病、淋巴结纤维症，已知的人类致癌物质
塑料	22.9907	20	包括有机物和氧化物（硅除外），外壳、印制线路板、电容器和变压器、导线和塑料封装	多溴二苯醚(PBDE)——干扰内分泌并影响胎儿发育；多溴联苯(PBBs)——增加消化和淋巴系统患癌症的风险
铅	6.2988	5	金属接头、辐射屏蔽/阴极射线管、印刷电路板	会损伤中枢和周围神经系统、循环系统及肾脏；对内分泌系统有影响；严重影响大脑发育
铝	1401723	80	结构件、导体/罩盒、阴极射线管、印刷电路板、接头	皮疹，骨骼疾病，呼吸道疾病，包括哮喘；与Alzheimer氏疾病（老年痴呆症）有关
镓	0.0013	0	半导体/印刷电路板	动物实验有明显的致癌作用
镍	0.8503	80	结构件、磁化部件/（钢铁）罩盒、阴极射线管、印刷电路板	过敏反应，哮喘，慢性支气管炎，削弱肺部功能；极可能是人类致癌物质
钒	0.0002	0	红磷发射器/阴极射线管	刺激肺及咽喉
铍	0.0157	0	热导体/印刷电路板、接头	损伤肺部，过敏反应，慢性铍疾病；极可能是人类致癌物质
铬	0.0063	0	装饰部件、硬化剂/（钢铁）罩盒	溃疡，痉挛，肝及肾损伤，强烈的过敏反应，哮喘性支气管炎，可能会引起DNA损坏；一种已知的人类致癌物质
镉	0.0094	0	电池、蓝-绿磷发射器/罩盒、印刷电路板、阴极射线管	肺部损伤，肾脏疾病，骨骼易碎裂，极有可能是一种人类致癌物质
汞	0.0022	0	电池、开关/罩盒、印刷电路板	慢性大脑、肾脏、肺及胎儿损伤；血压升高，心率加快，过敏反应，影响大脑功能和记忆力；可能是人类致癌物质

续表

名称	含量/%	回收率/%	用途/位置	对人体健康的影响
砷	0.0013	0	晶体管掺杂剂/印刷电路板	过敏反应,恶心,呕吐,减少红血细胞和白血细胞的生产,心律异常;无机砷是一种已知的人类致癌物质

废旧电脑的处理应资源化，而资源化则包含了：①再利用（reuse），即对废旧电脑进行修理或升级以延长其使用寿命后，翻新制作为二手电脑出售；②再循环（recycling），包括拆卸的元器件的回收和物料的回收利用。其流程如图 4-6 所示。目前浙江台州、宁波、舟山及上海等地一些具有一定规模的企业，将废弃电脑进行集中拆卸分离，电子废弃物经机械粉碎后从中获取铜、锡、钯等贵重金属和玻璃纤维及塑胶粉末再生原料，拆卸后的残余物经过一定处理后送往垃圾场。这是符合循环经济和清洁生产的标准的方法，也是以后我国处理废旧电脑的方向和趋势。

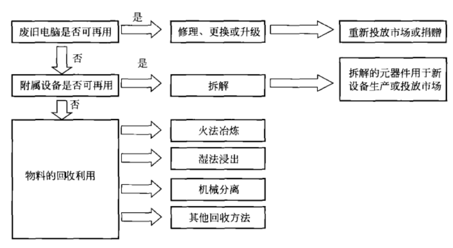


图 4-6　废旧电脑资源化处理流程

4.4　电视机内的有毒有害物质

表 4-5 给出了我国从 1991～2010 年的 20 年间电视机的销量与废弃量（数据来源：中国电子工业年鉴统计和相关预测结果）。20 世纪 90 年代时我国电视机、冰箱、洗衣机三类家电的社会保有量已经达到了相当水平，根据国家统计局 2004 年公布的数据，我国电视机的社会保有量超过 3.5 亿台，按照电视机 8～10 年的使用寿命，我国已经进入电子产品淘汰的高峰期。社会保有量的增加和使用周期的缩短是电子产品的一个总趋势，这意味每年产生数以亿计的电子废弃物，今后电子废弃物带来的压力会更加突出。

电视机内的有毒有害物质及其存在方式有：①含铅、镉等重金属的线路板；②含有镉的电池；③含有铅和钡的阴极射线管；④印制线路板、导线和塑料封装用

的溴化阻燃剂；⑤包裹铜线的聚氯乙烯（PVC）和电视机外壳塑料燃烧时释放出呋喃（furan）和二噁英（dioxine）；⑥含汞开关；⑦平板显示器内的汞；⑧电容器和变压器内含的聚氯联苯（PCBs）等。如图 4-7 所示为电视机阴极射线管（CRT）内铅的含量。据估计，一台电视机内铅的质量要达到 1.5～2kg，是最主要的环境毒害物质。

表 4-5　电视机的产量与废弃量

年度	电视机销量/万台	寿命期/年	废弃量/万台	年度	电视机销量/万台	寿命期/年	废弃量/万台
1991 年	2125.00	8		2001 年	4842.85	8	2825.81
1992 年	2568.50	8		2002 年	5573.05	8	2854.13
1993 年	2825.81	8		2003 年	4229.07	8	3350.57
1994 年	2854.13	8		2004 年			2881.10
1995 年	3350.57	8		2005 年			3232.08
1996 年	2881.10	8		2006 年			4088.05
1997 年	3232.08	8		2007 年			4449.28
1998 年	4088.05	8		2008 年			4460.00
1999 年	4449.28	8	2125.00	2009 年			4842.85
2000 年	4460.00	8	2568.50	2010 年			5573.05

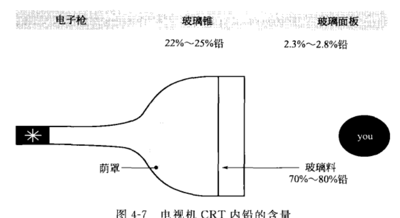


图 4-7　电视机 CRT 内铅的含量

4.5　空调与冰箱内的有毒有害物质

4.5.1　产品内有毒有害物质

如图 4-8 所示是压缩式电冰箱内部构造图。压缩式电冰箱主要由制冷管路系统、电气控制系统和隔热保温系统三部分组成。

电冰箱的制冷管路系统由压缩机、冷凝器、蒸发器（热交换器）和毛细管四个部分组成，有些电冰箱还有积液管、干燥过滤器等附加零件。整个系统用管道连

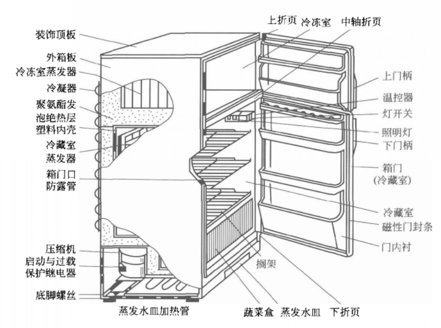


图 4-8 压缩式电冰箱内部构造图

接，管道内充灌制冷剂（氟里昂），构成一个密封循环的管路系统；电气控制系统一般由电动机、启动继电器、过载保护器、温度控制器、照明灯和开关等组成，用以控制和保护压缩机正常工作，以维持电冰箱的恒温；冰箱的隔热保温系统包括箱体、箱门、绝缘材料和磁性门封等。它将冰箱内外空间隔绝，防止外界空气热量传入箱内，起到保持箱内低温的作用。

表 4-6 和表 4-7 分别为电冰箱和空调产品不包括制冷剂在内的一般材料组成。产品中含有的有毒有害物质受其所选材料及所采用的加工工艺的影响。

表 4-6 电冰箱的材料组成

组成部分	大约所占比例（质量分数）/%	部件、零件或材料
铁	53	侧板、门面板、压缩机、压缩机后罩、压缩机托板、门铰、毛细管、干燥过滤管、回气管、蒸发器、冷凝器、储液器、焊接点等
除铁以外的金属	6	
塑料	37	ABS 或 HIPS 内胆、PVC 门封、ABS 定位板、ABS 或 PP 顶盖板、门拉手、PU 泡层、海绵、ABS 电器盒、橡胶件等
其他	4	制冷剂、玻璃层架、玻璃门、电路板、纸箱、说明书等

表 4-7 空调产品的材料含量 单位：%

组成	铁	铜	铝	塑料	其他
含量	54	18	9	16	3

冰箱、空调内有毒有害组分主要有：含铅、镉等重金属的线路板；为了防止燃

烧，在印制线路板、导线和塑料中用的溴化阻燃剂；电冰箱控制系统的零部件主要是由含有阻燃剂多溴联苯和多溴联苯醚的阻燃 ABS 塑料制成的，以满足阻燃等级，降低成本；聚氨酯发泡绝热材料、聚氯乙烯（PVC）和内外壳塑料在燃烧时释放出呋喃和二噁英；含汞开关；氟里昂制冷剂。

在原材料的加工及零部件的制造、装配过程中，采用的加工工艺有：切削、焊接、铸造、锻压、吹胀、热处理、镀锌、镀银、塑料成形、橡胶成形、玻璃成形、粉末冶金成形、陶瓷成形等，也会带来六类限用物质。

电冰箱压缩机接线盒中的接线柱用高温钠玻璃体（或烧结陶瓷体）固定，并使接线柱与机壳电绝缘，在使用的钠玻璃体中可能含有限用物质铅、镉等。压缩机的机壳是用上下两个钢板冲压而成的罩壳对合焊接而成；压缩机的排气管、吸气管和工艺管由软质脱氧铜管制成，通过钎焊方式焊在壳体上；接线盒的接线座与壳体之间通过大电流对焊机焊接，或高频银焊、锡焊。在这些焊接工艺过程中会用到含铅焊料，因而可能含有铅、镉等限用物质。

为了使元件表面美观、防锈、不易被氧化，对压缩机中的衬套、垫片、螺栓、螺母等零部件进行了镀锌处理，镀锌后还需进行钝化处理，这就可能使得在这些零件中会含有残留的六价铬。

电冰箱、空调的包装是为了保护产品及方便运输，使用的包装材料有聚乙烯、发泡聚苯乙烯、EPE、聚丙烯等塑料以及纸类、钙塑板等。包装中可能含有的限用物质为镉或铬。包装物的装饰图案使用的油墨、颜料中可能添加有铅、铬等物质作为着色剂。

4.5.2　氟里昂及其危害

氟里昂（freone）是冰箱和空调常用的制冷剂，也是在许多电子产品生产过程中需要使用的清洗剂和发泡剂。氟里昂是 20 世纪前半叶由美国通用汽车公司发明，它不仅指一种物质，而是饱和烃类（碳氢化合物）的卤族（氟、氯、溴）衍生物的总称。一般是由氟化氢与氯代烷烃在催化剂作用下发生取代反应制备。如氟里昂 F11 就是由氟化氢与四氯化碳来制备的：

$$CCl_4 + HF \longrightarrow CCl_3F + HCl$$

$$CCl_3F + HF \longrightarrow CCl_2F + HCl$$

与当时的制冷剂相比，氟里昂的化学性质非常稳定，且具有无味、毒性小、不燃烧、对金属不腐蚀且价格便宜等优点，因此一经发现，便很快被广泛使用于代替液氨做制冷剂。制冷行业的氟族制冷剂有：R11（$CFCl_3$）、R12（CF_2Cl_2）、R22（CHF_2Cl）、R32（CH_2F_2）、R113（$C_2F_3Cl_3$）、R114（$C_2F_4Cl_2$）、R115（C_2F_5Cl）、R123（$C_2HF_3Cl_2$）、R125（CHF_2CF_3）、R134a（CH_2FCF_3）、R143a（CH_3CF_3）、R141b（CCl_2FCH_3）、R142b（$H_3C_2F_2Cl$）、R152（CH_3CHF_2）、R404A（44％的 R125 和 52％的 R143a 及 4％的 134a）、R407C(23％的 R32 和 25％的 R125 及 52％

的 R134a)、R410A(50%的 R32 和 50%的 R125)、R500(73.8%的 R12 和 26.2%的 R152)、R502(48.8%的 R22 和 51.2%的 R115)。某些氟里昂还可以做气雾剂、挥发剂、制冷剂和溶剂，含溴的氟里昂还可作灭火剂。

它对生态环境的不良影响是经过很长的一段时间才被人们认识到。氟里昂在地表附近极为稳定，不易产生化学反应，但它们一旦进入同温层，在太阳紫外线的作用下，就会迅速分解成氯原子并和臭氧分子反应形成一氧化氯。同样，一氧化氯又会与游离氧原子继续分解成游离氯原子和普通氧原子，它们又会去破坏更多的臭氧分子。

$$CCl_3F \longrightarrow CCl_2F + Cl$$

$$O_3 + Cl \longrightarrow O_2 + ClO$$

$$ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$$

据科学家们估计，这种反应周而复始地进行下去，1 个氯原子最终会破坏 1 万个臭氧分子。有研究表明臭氧浓度每降低 1%，人类皮肤癌患者便会增加 4%～6%。如果家用冰箱、空调器中的制冷剂不经回收处理，直接排放，将使大气臭氧层受到严重破坏，甚至形成臭氧空洞，使得有害紫外线大量射向大地，给世界带来免疫系统、生态异常等严重危害。因此，国际社会对氟里昂破坏臭氧层引起的环境问题非常重视，1985 年和 1987 年分别签定了《保护臭氧层维也纳公约》和《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔协定书》对氟里昂这类物质的生产、消耗及使用进行了限制规定。目前德国、美国、欧共体等发达国家已全面停止生产 CFCs，而一些主要的家电制冷设备企业如：德律风根公司、博氏-西门子公司、丽都公司、利勃海尔公司等正在积极开发替代 CFCs 制冷剂的研究，已取得一些成果，这些替代制冷剂对环境的破坏作用较 CFCs 而言虽然较小，但其温室效应仍不可忽视，并且在其使用安全性和生产成本方面还需进一步研究。

我国虽然人均年消耗 CFCs 类物质只有 0.04kg，但总量却是发展中国家中最多的，应严格控制并削减 CFCs 类物质的生产与使用规模，并对废弃冰箱、空调器的回收技术研究做出更多的努力。注意对大气臭氧层造成极大破坏的氟里昂类制冷剂的回收与处理，一方面对废弃冰箱、空调器中的 CFCs 类制冷剂进行有效的回收处理；另一方面可以减少产品维修过程中的 CFCs 的排放量，并降低维修成本，从而减少 CFCs 的需求和生产，增强国产制冷电器的国际竞争力。

4.5.3 废旧产品处理

表 4-8 和 4-9 分别给出了我国从 1991～2010 年 20 年间电冰箱和空调的产量与废弃量，数据来源于中国电子工业年鉴统计和相关预测结果。根据国家统计局 2004 年公布的统计数据，我国电冰箱的社会保有量已经达到了 1.7 亿台，电冰箱的参考使用寿命为 13～15 年，估计到 2003 年，电冰箱累积废弃量为 7224 万台。相对来说，空调的保有量还比较少，累积废弃量还比较小。但是由于我国空调市场

起步较晚，目前正在迅速扩展，随着市场的发展和技术的进步，其废弃总量和废弃速度都会迅速增加。废旧电冰箱、空调属于固体废弃物，体积大，环境污染严重，对这类产品的回收可以实现材料资源的再利用，降低生产成本，同时减轻对环境的压力。

表 4-8　冰箱的产量与废弃量

年度	冰箱年度新增量/万台	寿命期/年	废弃量/万台	年度	冰箱年度新增量/万台	寿命期/年	废弃量/万台
1991 年	692.00	10		2001 年	1938.48	10	692.00
1992 年	830.68	10		2002 年		10	830.68
1993 年	976.49	10		2003 年			976.49
1994 年	975.13	10		2004 年			975.13
1995 年	1357.01	10		2005 年			1357.01
1996 年	1111.72	10		2006 年			1111.72
1997 年	1138.33	10		2007 年			1138.33
1998 年	1078.68	10		2008 年			1078.68
1999 年	1232.16	10		2009 年			1232.16
2000 年	1186.52	10	859.20	2010 年			1186.52

表 4-9　空调的产量与废弃量

年度	空调销量/万台	寿命期/年	废弃量/万台	年度	空调销量/万台	寿命期/年	废弃量/万台
1990 年	9.90	11		2001 年	960.00	11	9.90
1991 年	25.93	11		2002 年	1035.00	11	25.93
1992 年	65.01	11		2003 年	1180.00	11	65.01
1993 年	142.50	11		2004 年			142.50
1994 年	161.84	11		2005 年			161.84
1995 年	280.79	11		2006 年			280.79
1996 年	323.43	11		2007 年			323.43
1997 年	400.68	11		2008 年			400.68
1998 年	475.91	11		2009 年			475.91
1999 年	550.27	11		2010 年			550.27
2000 年	751.45	11					

我国对废弃电冰箱、空调等家用制冷产品的处理与回收的研究刚刚起步，目前国内对此类产品的处理主要有如图 4-9 所示几种途径。

国内目前还没有大型的、规范化的废旧家电回收企业，国外的东芝公司、苏格兰环境保护处、NKK 公司、三菱公司等的废旧家电回收利用厂已运行多年，形成了较合理规范的回收流程（图 4-10～图 4-13）。概括地说废旧电冰箱的处理方法：首先抽出制冷剂和润滑油，用分离设备将其分开，润滑油卖给机油厂，制冷剂运到专业处理厂；然后，拆下压缩机，取出定子铜绕组，冲出转子铸铝条，转入下道工序处理；再将保温层聚氨酯粉碎，用活性炭吸附发泡剂，聚氨酯粉末卖出做保温板。最后，用辊式破碎机将冰箱破碎，磁选分离出铁，涡流分选出铝，风选分离出塑料和铜、稀贵金属等，金属碎料卖给专业厂分选回收。

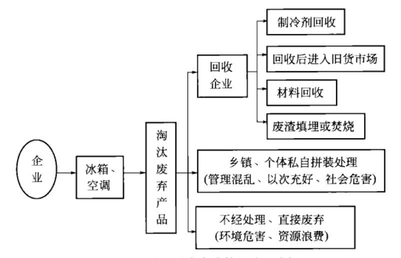


图 4-9 我国对废弃冰箱的处理途径

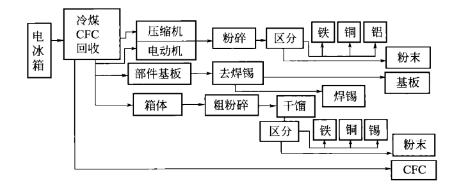


图 4-10 东芝公司废旧电冰箱回收处理流程

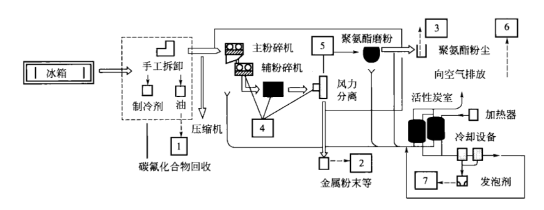


图 4-11 苏格兰环境保护处的废旧冰箱回收流程

有关数据表明，目前我国废旧冰箱、空调只有 2%～3%的废旧产品是直接废弃的，大部分都经过了一定处理，但处理的程度与效果都不容乐观：①大多冰箱生产企业还没有意识到废弃冰箱再商品化的重要性，且缺乏面向回收的产品设计理

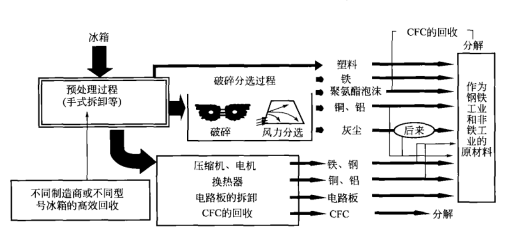


图 4-12　NKK 公司的废旧冰箱回收流程

图 4-13　三菱公司东滨废品再生利用中心的回收流程

念，没有参与到产品的回收处理中；②回收企业数量多、规模小，技术以手工拆解为主，手段原始落后，造成材料损耗率高，回收处理效率低下，经济效益不明显；③缺乏上规模、上水平的现代化回收处理企业，管理混乱，废旧产品经私自处理后，没有任何技术和质量保障便流入旧货市场，给社会带来较大的安全隐患。废弃家电回收有利于环境保护，同时废弃家电回收也是个新兴产业，浙江省和青岛市已被确定为国家废弃家电及电子产品回收处理体系建设试点省市。

4.6 手机内的有毒有害物质

据信息产业部统计，2006 年我国手机总产量约为 1.6 亿部，2007 年、2008 年产量均超过 5 亿部，占全世界产量的一半以上，保持手机生产第一大国和出口第一大国的地位。手机的参考使用寿命是 10 年，但消费的手机更换周期平均仅为 2～3 年，上海、北京等经济较发达的城市的手机更换周期更是缩短为 18 个月。国家环保总局最近公布的消息称，北京目前手机日更换数量达到 1850 部；上海市通信管理局、统计局有关数据显示，上海每年约产生 84 万部废旧手机。鉴于我国手机市场正处于高速发展时期，当前旧手机的全国淘汰量估计为每年 7000 万部以上，加上手机附件，产生质量约 1.5 万吨的电子废物。虽然占生活垃圾的总量不足 1%，但与普通的生活垃圾相比，废弃手机无论是堆埋还是焚化处理都会带来更多的难题。如果直接送到垃圾场填埋，手机的电池和电路板上含有大量的铅、砷、镉、汞、六价铬等重金属，一段时间以后，有害物质渗透出来，将会对土壤和地下水造成重大污染，并通过食物链富集于人体；如果将废旧手机运送到焚化场焚烧，聚氯乙烯及电路板和塑料配件上的溴化物焚烧产生的气体很容易使人中毒，甚至可以导致癌症、神经系统紊乱等疾病。

4.7 电池内的有毒有害物质

随着各种电器、通信器材、小家电产品大量涌现，近年来电池使用量急剧增加。我国电池产业发展尤为迅猛，电池年产量达 140 亿个，占世界总产量的 1/3，是世界上头号电池生产和消费大国。电池可分为一次性电池和充电电池。一次性电池主要包括锌锰干电池（含锌及二氧化锰）、锌汞电池（含锌及氧化汞）及锂原电池等几类，用量最大；主要的充电电池则包括镉-镍、镍-氢、锂离子电池和金属-空气及铅酸蓄电池等。

有资料表明，我国目前有 1400 多家电池生产企业，电池的种类达 14 个系列 250 个品种。各种不同种类、不同型号的电池，其组分也大不相同，表 4-10～表 4-14 是生活垃圾中几种典型的废旧电池的成分统计。电池内含有大量的镉、铅、汞、镍、锌、锰等重金属以及废酸、废碱等电解质溶液。

表 4-10 Zn-Mn 碱性电池组分含量

元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)
As	2～239	In	9～100	Mn	28800～460000	K	25600～56700
Cr	25～1335	Fe	50～327300	Hg	118～8201	Sn	4～492
Cu	5～6739	Pb	16～58	Ni	12.6～4323	Zn	2090～172500
pH 值	11.9～14.0						

表 4-11　Zn-Mn 酸性电池中元素含量

元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)
As	3～236	In	3～101	Mn	120000～414000	Cl	9900～130000
Cr	69～677	Fe	34～307000	Hg	3～4790	Sn	26～665
Cu	5～4539	Pb	14～802	Ni	13～595	Zn	18000～387000
pH 值	4.8～7.27						

表 4-12　镍镉电池中的元素含量

元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)
Ni	116000～556000	Cd	11000～73147	K	13684～34824
pH 值	12.9～13.5				

表 4-13　锂电池中元素的典型含量

元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)
Li	12500～77500	Fe	75～311700	Ag	1～63	Cl	12～5300
Bi	13～50	Pb	5～37	V	1.9～170	F	96～98000
Cr	1.3～12920	Mn	30～395000	S	82～3470	I	17000～41050
Ni	17000～41050						
pH 值	4.65～10.17						

表 4-14　氧化银电池中的元素含量

元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)	元素	含量/(mg/kg)
Ag	37590～353600	Ni	186～30460	Na	294～2250	Mn	13830～226000
Cu	40720～47110	Hg	629～20800	K	19270～99350		
pH 值	10.8～12.7						

干电池和铅酸蓄电池内有毒有害组分主要有：

① 电解液——高氯酸（干电池）、硫酸（蓄电池）、氯化锌（干电池）；

② 含镉（干电池）、汞（干电池）、PbO_2 电极（蓄电池）；

③ PbO 去极剂（干电池）；

④ 蓄电池负极膨胀剂——活性炭；

⑤ 铅板、铅粉、铅格栅（蓄电池）；

⑥ 包装材料。

这些物质若不经安全处理而直接进入环境，将对生态环境和人体健康造成严重威胁，同时这无疑是一种资源的巨大浪费。我国对生活垃圾处理的主要模式有堆肥、卫生填埋、焚烧。若进行堆肥的垃圾中混有废电池可能将严重影响堆肥的质量；若含有废电池的垃圾进行焚烧处理，由于废电池中的重金属汞、镉、锌等沸点都较低（汞为 357℃、镉为 765℃、锌为 907℃），高温时，易气化挥发，部分重金

属物在焚烧炉膛内反应生成其氯化物、氧化物或是硫化物，比原金属元素更易气化挥发。这些重金属及其化合物将通过烟囱进入大气造成土壤污染和大气污染，部分金属进入炉灰，处理难度将进一步加大；如废电池随垃圾进入卫生填埋场，电池中的有害成分可能迁移到渗滤液中增加渗滤液的处理难度，同时还可能造成对地下水和土壤的污染。电池危害具有潜在性和长期性，一粒纽扣电池能污染 60 万升水，相当于一个人一生的用水量，一节一号电池的溶出物就足以使 $1m^2$ 的土壤丧失农业价值。

我国已经出台了一些有关电池生产的相关标准，自 2002 年 1 月 1 日起国家已经明令禁止汞含量大于电池质量的 0.025%的电池的生产和销售；自 2005 年 1 月 1 日起，禁止在国内生产汞含量大于电池质量 0.0001%的碱性锌锰电池；自 2006 年 1 月 1 日起，禁止在国内经销汞含量大于电池质量 0.0001%的碱性锌锰电池。可采取新技术、新工艺改善电池成分，从而去除有毒物质在电池中的存在，满足绿色贸易相关法规的要求。绿色环保电池是未来的发展趋势，像镍氢电池、锂电池、金属-空气电池、太阳能电池等。但限于成本及技术因素，常规电池（含汞的碱锰电池、镉-镍电池、铅酸蓄电池等）目前仍占据市场较大份额，国内情况尤其如此。降低环保电池成本，提高环保电池的性能，制定相关的配套政策，是促进电池绿色化的根本所在。

4.8 电子产品中毒害物质相关的环保法规

4.8.1 概述

由于科技的进展，电子电器设备发展快速、种类繁多、使用普遍且使用生命周期缩短，致其废弃物年成长率高达 3%～5%，依此速率成长，估计约 12 年废弃物以重量计增长一倍，如以欧盟现今统计每年约产生 600 万吨废电子电器设备，则其数量庞大。而这些电子电器设备中含有大量如铅、镉、六价铬以及汞等有害物质，将对环境和人类健康造成重大伤害。欧盟及其会员国、日本、美国、中国已先后对此方面订立法规要求，如荷兰的镉法令、瑞典与丹麦的汞管制法律、欧盟的包装材料指令、电池指令、汽车的 ELV 指令，还有现今行业注目的 RoHS、WEEE、EuP 指令等和我国的《电子信息产品污染控制管理办法》。

4.8.2 WEEE 指令

WEEE 指令，即 Directive 2002/96/EC of The European Parliament and of The Concil of 27 January 2003 on Waste Electric and Electronic Equipment（《报废电子电气设备指令》）。

订立 WEEE 指令的背景如下。

① 欧洲共同体产生的废弃电气电子设备的数量增长迅速，在废弃物管理阶段电子电气设备中有害成分含量是一个重大隐患和人们关注的焦点，并且废弃电子电气设备的再循环利用没有得到充分实施。

② 成员国关于报废电子电气设备管理的不同政策会影响再循环利用政策的效果，提高对报废电子电气设备管理的目标不可能通过成员国单独行动实现，为此，应在共同体一级制定基本标准。

订立 WEEE 指令的首要目的是防治废弃电气电子设备（WEEE），其次是实现这些废弃物的再利用、再循环使用和其他形式的回收，以减少废弃物的处理。同时力图改善涉及电子电气设备生命周期的所有相关人员，如生产商、销售商、消费者，特别是直接从事废弃电子电气设备处理人员的环保行为。

WEEE 指令的适用范围如下。

① 适用于绪论讲到的附件ⅠA 目录设定类别下的电子电气设备，除非有关设备不是本指令范围内其他类别设备的部件。附则ⅠB 是附则ⅠA 所列类别的产品清单。

② 将在不违背欧共体关于安全与健康要求的法规以及关于废弃物管理的特殊法规的前提下适用。

③ 不包括那些用于保护成员国安全利益的设备、武器、军需品和战争物资。然而，本款不适用于并非专门用于军事目的产品。

WEEE 指令涉及的定义如下。

①“电气电子设备”或“EEE”：指依靠电流或电磁场才能正常工作的设备以及可以产生、传输和测量电流和电磁场的设备，这些设备的设计电压分别是交流电不超过 1000V、直流电不超过 1500V。

②“废弃电气电子设备”或“WEEE”：作为废弃物的电气或电子设备，包括在丢弃时作为部件的所有零部件、组件和消耗材料。

③“防治”：指旨在降低废弃电气电子设备及其所含材料与物质的数量以及降低对环境危害的措施。

④“再利用”：指废弃电气电子设备或其部件用于与原设想相同目的的所有作业，包括继续使用那些被交还到收集点、销售商、回收商或制造商的设备或零部件。

⑤“资源化”：指为了原来目的或其他目的采用生产工艺对废弃物进行再加工，但是不包括能量回收，所谓能量回收则指将可燃性废物作为产生能量的物质通过单独焚烧或与其他废物混合焚烧的形式回收热能。

⑥“处理”：指将废弃电气电子设备送交工厂后进行的污染清除、拆卸、粉碎、回收或处置准备的任何作业，另外，还包括废弃电气电子设备的回收和处置的其他形式的作业。

WEEE 指令关于产品设计中指出，成员国应当鼓励已经考虑到并有助于拆卸

与回收的电子电气设备的设计和生产，特别是那些已经考虑到并有助于废弃电气电子设备及其部件和材料的再利用与资源化的产品。成员国应当采取适当措施，防止生产者通过特殊的设计特性或加工工艺阻止废弃电子电气设备的再利用，除非这些特殊的设计特性或加工工艺具有高于一切的优势，例如考虑了环境保护和/或者安全方面。

WEEE 指令关于分类收集措施如下。

① 成员国应采取相应措施不把废弃电气电子设备当成未分类的城市废弃物进行处置，并实现废弃电子电气设备高水平的分类收集。

② 对于来自私人家庭的废弃电子电气设备，成员国应确保在 2005 年 8 月 13 日前建立废弃物免费交还的系统。

③ 对于那些不是来自私人家庭的废弃电子电气设备，应确保生产商或者代表生产商的第三方负责收集这些废弃物。

④ 废弃电气电子设备的分类收集和运输应以能够充分实现部件或整机的最佳化再利用和资源化的方式进行。

⑤ 确保最晚至 2006 年 12 月 31 日，每个私人家庭收集废弃电子电气设备量至少达到每人每年 4kg。

WEEE 指令关于处理指出，成员国应确保生产者或者代表其的第三方，依据共同体法律，建立、使用最佳的、可用的处理、回收和循环技术的系统负责报废电子电气设备的处理。

WEEE 指令关于回收指出，成员国应确保生产者或者代表其的第三方，依据共同体法律，单独或联合建立报废电子电气设备分类回收系统。回收目标在于：

① 附件ⅠA 中第 1 类和第 10 类下的废弃电子电气设备，回收率提高到每件产品平均重量的 80％以上，部件、材料和物质再利用和资源化率将提高到每件产品平均重量的 75％以上；

② 第 3 类和第 4 类下的废弃电子电气设备，回收率将提高到每件产品平均重量的 75％以上，部件、材料和物质再利用及资源化率将提高到每件产品平均重量的 65％以上；

③ 第 2、第 5、第 6、第 7 和第 9 类下的废弃电气电子设备，回收率将提高到每件产品平均重量的 70％以上，部件、材料和物质再利用及资源化率将提高到每件产品平均重量的 50％以上；

④ 对于气体放电灯，组件、材料和物质再利用及资源化率将达到灯泡平均重量的 80％以上。

WEEE 指令关于资金来源对于来自私人家庭用户和非私人家庭用户的 WEEE 有所区别。对于来自私人家庭用户 WEEE 的资金，具体措施是：

① 在 2005 年 8 月 13 日前投放市场的产品所产生的报废电子电气设备（“历史垃圾”）的管理费用由一个或多个体系提供，费用发生时，市场上所有的生产商按比例提供资金，例如根据它们某产品所占的市场份额比例；

② 对于 2005 年 8 月 13 日后投放市场的产品，每个生产商负责与自己产品产生的废弃物相关的处理资金。

对于非私人家庭用户使用者的 WEEE 回收处理资金，具体措施是：

① 在 2005 年 8 月 13 日后投放市场的、来自非私人家庭使用者的 WEEE 的收集、处理、回收和环保处置的费用资金由生产者提供；

② 在 2005 年 8 月 13 日前投放市场的产品所产生的报废电子电气设备（"历史垃圾"）的管理费用应由生产商提供，非私人家庭用户部分或全部承担此费用。

WEEE 指令关于宣传相关的必要信息有：

① 不得将废弃电气电子设备作为未分类城市废弃物处置以及进行分类收集的要求；

② 用户可用的交还和收集系统；

③ 用户在废弃电气电子设备的再利用、资源化和其他形式的回收过程中的作用；

④ 电子电气设备中有害物质的存在对环境和人类健康的潜在影响；

⑤ WEEE 指令所示符号的含义。

4.8.3 RoHS 指令

RoHS 指令，也就是 Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of The Concil of 27 January 2003 on The Restriction of The Use of Certain Hazardous Substance in Electric and Electronic Equipment（《在电子电气设备中禁止使用某些有害物质指令》）。

RoHS 指令订立背景如下。

① 电子电气产品的环境问题日益受到重视。

② 各成员国采纳的在电气电子设备中限制使用有害物质的法律或行政措施存有差异，而这些差异可能在共同体之内造成贸易壁垒和不正当竞争，甚至对内部市场的建立与运行产生直接影响。显然有必要统一成员国在该领域的法规，以利于保护人类健康和实现废弃电气电子设备的无害化再生与处置。

RoHS 指令订立的目标在于统一各成员国关于在电气电子设备中限制使用有害物质的法律，以利于保护人类健康和实现废弃电气电子设备的无害化再生与处置。

RoHS 指令适用范围如下。

① 本指令应适用于第 2002/96/EC 号指令（WEEE）附则 I A 中规定的第 1～第 7 类和第 10 类电气电子设备以及家用灯泡和照明设施。

② 本指令的实施不应违背欧共体关于安全和卫生要求方面的立法以及欧共体关于废物管理的特殊立法。

③ 对于 2006 年 7 月 1 日前投放市场的电气电子设备，本指令在两种情况下不适用：一是对于那些用于维修目的的零部件；二是对于那些处于再利用之中的电气

电子设备。

与 RoHS 指令相关定义如下。

①“电气电子设备”或“EEE”：指依靠电流或电磁场才能正常工作的设备以及 2002/96/EC（WEEE）指令中附则ⅠA 所列的可以产生、传输和测量电流和电磁场的设备，这些设备的设计电压分别是交流电不超过 1000V、直流电不超过 1500V。

②“生产者”：

a. 以自己品牌生产和销售电气电子设备；

b. 以自己品牌销售由其他供应商生产的设备，如果销售的设备上仍保留原生产者的品牌，那么，销售者不应视为与上述 a 项等同的“生产者”；

c. 专门从事向成员国进口或出口电子电气设备（非常关键）；

d. 那些按照某种资金协议提供资金者不能视为“生产者”，除非他从事上述 a～c项行为。

RoHS 指令关于禁止的规定如下。

① 从 2006 年 7 月 1 日起，成员国应确保投放到市场的新型电气电子设备不含铅、汞、镉、六价铬、聚溴二苯醚（PBDE）或聚溴联苯（PBB）。在采纳本指令之前，成员国根据欧共体法规制定的在电子电气设备中限制或禁止使用有害物质的措施可以执行至 2006 年 7 月 1 日。

② 第 1 款不适用于附件中所列举的情况（免责）。

③ 按照欧委会提议，一旦具备科学依据，根据第六个欧共体环境行动计划制定的化学品政策原则，欧洲议会和理事应该就有害物质的禁用和替代做出决定，通过选择使用对环境更加友好的替代品来更好地保护消费者。

RoHS 指令关于执行的规定是：

① 有必要制定出物质成分的最高允许浓度值，这些物质就是禁止第 1 款指出的电气电子设备的特殊材料和部件中的物质；

② 当通过设计上的改变或者通过使用那些不受限制的材料或物质制成的材料与部件在科技上不可行时，当替代行为对环境、健康、消费者安全造成的影响弊多利少时，可以免于执行禁止第 1 款；

③ 以替代行为对环境、健康、消费者安全造成的影响利多弊少为前提，如果通过设计上的改变或者通过使用那些不受限制的材料或物质制成的材料与部件在科技上可行，为了消除附则中电气电子设备的材料与部件，对附则中每一项豁免至少每四年进行一次核查，或者对附则中的增加内容四年进行一次核查。

4.8.4 EPR 体系

生产者延伸责任制（extended producer responsibility，EPR 体系），是指生产者不仅要对生产过程中产生的环境污染负责，还要对产品在整个生命周期内对环境

的影响负责。

以瑞典为例，EPR 体系关于召回措施的规定如下。

① 采取联合措施召回废弃产品，政府、工业组织、生产商、进口商签订协议。

② 三家公司分别回收处理三类废弃产品，Hvitevareretur AS 回收处理大宗家用电器，Elektronikkretur AS 回收处理日用型家用电器，如 IT 与通信产品、玩具、医疗产品与其他产品，Renas AS 处理工业设备，如电气产品、电动工具、监视与控制设备等。这三家公司是由不同的行业协会建立的。Hvitevareretur AS 与 Elektronikkretur AS 共同以 El Retur 的名义合作开展业务。

③ 召回处理过程中，并不区分历史性产品和新产品。

④ 零售商或供应商免费召回各个品牌废弃产品，最终用户也可以免费退回给市政回收服务系统。

以瑞典为例，EPR 体系关于资金的规定如下。

① 采用共同出资机制，大宗与日用型家用电器的销售价格已经包括回收处理费，IT 与通信产品则按市场份额分摊费用。

② 对零售商或供应商来说，是否在新产品上明码标出回收处理费属于一种完全自愿的行为，但是，目前已经建议全部实施回收处理费标签制，并为大多数零售商所接受。

③ 回收处理费按 44 类产品实际发生费用分别计算。

④ El Retur 为居民区垃圾收集点提供电子废弃物专用容器，负责收集与运输，费用并不包括在城市废弃物处理费中。

EPR 体系需要政府、生产商和消费者形成联合机制，共同促进，如图 4-14 与图 4-15 所示。

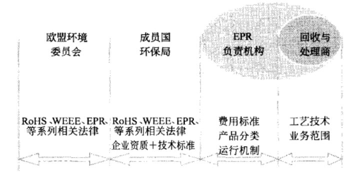


图 4-14　EEE 法律框架

4.8.5　机遇和挑战

无疑欧盟关于电子废弃物和电子产品的相关立法，对我国这样一个电子产品出口大国相关的产业带来巨大的影响和冲击。当然我国的电子产业同样面临发展的重

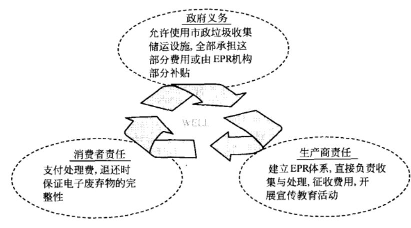


图 4-15 联合机制

大机遇，主要有以下几个方面。

① 推动立法：根据《中华人民共和国清洁生产促进法》、《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，信息产业部、国家发改委、商务部、海关总署、国家工商总局、国家质检总局、国家环保总局七部委于 2006 年 2 月 28 日联合发布《电子信息产品污染控制管理办法》，该法于 2007 年 3 月 1 日起施行。

② 推动企业技术革新：电子产品绿色设计-绿色制造-绿色处理，即从摇篮到坟墓（from cradle to grave）均需考虑环境问题。

③ 提升全民环保意识：电子产品涉及千家万户。

思 考 题

1. 欧盟 RoHS 指令限制哪些物质？含量多少？
2. 多溴联苯和多溴二苯醚对环境的危害有哪些特性？
3. 计算机内主要有毒有害物质有哪些？
4. 分析电脑的主要毒害物质及存在方式。
5. 氟里昂是什么？如何影响环境？
6. 简述废旧冰箱的主要处理方法。
7. 电池内主要有毒有害物质有哪些？
8. 电子产品毒害物质的限制性法规有哪些？
9. RoHS 指令限制的六种有毒有害物质是什么？含量多少？

第5章 有毒有害物质的分析检测

5.1 样品的采集与预处理

5.1.1 电子产品分析简介

电子产品的分析主要基于以下两点目的：①确定电子产品是否符合法律及标准要求，如 RoHS 指令要求；②对废弃电子产品有关的物料进行系统分析，以确保所制定回收利用工艺的科学性和可操作性。

与一般材料分析不同，电子产品分析具有如下特点：①分析对象和对分析结果使用目的复杂性，单一分析方法和技术难以满足性质很相似的多元素及大跨度含量的分析；②对于高含量成分的准确和精密分析的方法较少；③许多低含量金属（如各类电子材料和废液）中，金属元素分布很不均匀，分析误差的大小会涉及经济利益和社会利益。

5.1.2 样品采集

电子产品内有毒有害物质的主要特点是：①分布不均匀；②浓度低；③组分复杂；④干扰物质多；⑤同种元素以多相形式存在。因此对电子产品分析对象（有害物质）的取样需要根据需求，进行有针对性的取样工作。具体的取样方法与程序包括：分析部件和部位的选取；部件拆解和部位切割；粉碎、磨细、过筛；标记与保存。

5.1.3 样品预处理

样品预处理是电子产品内有毒有害物质分析的一个非常必要的环节，以得到欲

测组分适合测定方法要求的形态、浓度和消除共存组分干扰。常用的样品预处理方法有无机化法、蒸馏法、萃取法、色谱分离法、离子交换法、沉淀分离法。

(1) 无机化法

无机化法是指测定样品成分时，共存的或与无机物结合的大量有机物质将产生干扰，必须预先将所有的有机物质破坏除去，使待测的金属或非金属转变成无机物的形式，然后进行测定。无机化法一般分为两类，包括湿消化法（简称消化法）和干灰化法（灰化法）。

消化法常见做法是，向试样中添加强氧化剂，如浓硫酸、浓硝酸、高氯酸、高锰酸钾、过氧化氢等，加热消煮，使试样中的有机物质完全分解、氧化，呈气态逸出，待测成分转化为无机物状态存在于消化液中供分析测定。

根据操作程序的不同，消化法又分为敞口消化法、回流消化法、冷消化法、密封罐消化法。

敞口消化法通常指在烧瓶或试管中进行，瓶口置一个小漏斗，加入火力集中于烧瓶底部，瓶颈部位应保持较低温度，以冷凝酸雾，避免待测成分挥发损失。敞口消化法具有有机物分解速度快、所需时间短、挥发损失小的特点，但消化过程产生大量的有害气体。

回流消化法通常指在测定挥发性成分时，在消化器上端连接冷凝管，使挥发性成分随同冷凝酸雾形成的酸液回流到反应瓶内，避免待测成分挥发损失。

冷消化法通常指将样品与消化液混合后，置于室温或低温（40℃左右）烘箱内，放置消化。冷消化法可避免挥发待测成分的挥发损失，且不需要特殊设备，非常方便，一般适于含有机物较少的样品。

密封罐消化法通常指在聚四氟乙烯容器内加入样品，再加入过氧化氢和少量硝酸，加压在密封罐内，在150°C烘箱内保温2h左右，自然冷却，可直接测定。

灰化法是指在较高温度下与氧作用，使样品中的有机物氧化分解成CO_2、H_2O和其他挥发成分，剩下无机成分供测定用。常见的灰化法有高温灰化法、氧瓶燃烧法、低温灰化法。

高温灰化法通常指将试样置于坩埚中加热，使其中的有机物脱水、炭化、分解、氧化，再置于高温炉中灼烧灰化，直至残灰为灰白色或浅灰色为止。高温灰化法具有操作简单、所需设备少、适合大批量样品、不加试剂、空白值低等特点。

氧瓶燃烧法通常指在厚壁锥形瓶中装少量吸收液，将无灰滤纸包裹的样品放入磨口瓶塞下方连接的白金网中，向瓶内通氧气，然后点燃滤纸包，立即盖紧瓶塞，待燃烧完全后，放冷，充分摇匀，使待测成分完全溶于吸收液，该混合液可用于分析。氧瓶燃烧法具有操作简单、不需特殊设备的特点，但氧瓶燃烧法不适合分解含有机物较多的样品。

低温灰化法通常指将试样放在灰化炉（舟）内，密闭，将空气抽至低于133.32Pa，然后不断通入氧气，利用射频产生等离子体，在低于150℃可使样品完全灰化。低温灰化法具有灰化较彻底、较好克服高温挥发和器壁吸留的特点，但所

需仪器较贵。

（2）气态分离法

气态分离法是利用待测组分在一定条件下可转化成气态，经通气或蒸馏，使其从样品中逸出而实现分离的方法，如将选出的组分收集在较少的溶液中或制成较小体积的试液，就达到富集目的。常用的气态分离法有挥发分离法、蒸馏法和顶空分析法。

挥发分离法通常指在常温或加热条件下，使某些组分生成挥发性物质从试样中逸出，以达到待测组分与干扰组分或待测组分与基体组分分离的方法。

蒸馏法通常指将样品放在蒸馏瓶内，调节一定的酸碱度，然后加热蒸馏，易挥发的待测组分变成蒸气逸出。

顶空分析法通常指将样品置于顶部带橡皮塞的封闭容器中，样品上方留有一定空间，当样品中挥发性物质达到平衡后，取出顶部的气体进行气相色谱分析。

另外还有一种气态分离方法叫动态吹捕法，它是指使用空气、氮气或一些惰性气体，连续通过样品，将其中的挥发组分萃取后，经过吸附剂或者冷阱中捕获，经加热解吸或加溶剂溶解后进行分析。

（3）萃取分离法

在同一溶剂中，不同物质具有不同的溶解度，利用样品各组分在同一溶剂中溶解度的差异，将各组分完全或部分分离的方法称为萃取分离法。萃取分离法按不同的工艺又分为溶剂萃取法、超临界流体萃取法、微波萃取法、固相萃取法和液膜萃取法。

溶剂萃取法是指通过添加溶剂，直接分离有机物，或经络合再分离金属离子，或生成离子缔合物分离无机含氧酸的方法。

超临界流体萃取法是指利用超临界流体，实现快速、高效分离被测物的方法。

微波萃取法是指利用微波辐射试样和溶剂，根据不同组分介电常数不同，吸收微波的程度不同，产生选择性加热，直接使目标组分从体系中分离的方法。

固相萃取法是指采用与色谱分离类似的原理，利用固相萃取柱对样品中待测成分的截留作用，与其他不易被截留的干扰成分进行分离，用以浓缩被测组分或去除干扰物质的方法。

液膜萃取法的过程是，由浸透了与水互不相溶的有机溶剂的多孔聚四氟乙烯薄膜分隔成萃取相和被萃取相，萃取相静止不动，被萃取相与流动样品溶液相连，样品溶液中的离子扩散进入被萃取相与其中加入的某些试剂反应生成活性分子，这种活性分子扩散溶入吸附在多孔聚四氟乙烯上的有机液膜中，然后再进一步扩散进入萃取相，一旦进入萃取相，活性分子受萃取相中化学条件的影响又分解成非活性的离子而无法再返回液膜中去，即被萃取相中的物质（离子）通过液膜进入萃取相中而被萃取。

（4）离子交换法

离子交换法是利用离子交换剂与溶液中的离子之间所发生的交换反应来进行分

离的方法，可适用于带相反电荷的离子之间和带相同电荷或性质相近的离子之间的分离，也可用于环境分析中微量组分的富集和纯化。

（5）沉淀分离法

根据溶度积原理，利用沉淀反应进行分离的方法称为沉淀分离法。其具体的操作方法是，在待分离试液中，加入适当沉淀剂，在一定条件下，使被测组分沉淀下来，或者将干扰组分沉淀析出、过滤或离心将沉淀与母液分开，从而达到分离目的。沉淀分离法又可分为一般沉淀法和共沉淀法。

根据所使用的沉淀剂的不同，一般沉淀法又可分为无机沉淀剂分离法和有机沉淀剂分离法。

无机沉淀剂分离法是指在一定条件下，利用无机沉淀剂，与一些组分发生沉淀反应，生成溶解度极小的氢氧化物、硫化物、硫酸盐、碳酸盐等沉淀，使一些组分从试样溶液中析出的方法。

有机沉淀剂分离法是指利用某些有机试剂在水溶液中以阳离子或阴离子形式存在，它们可以与相反电荷的离子作用，生成难溶性的离子缔合物，使一些组分从试样溶液中析出的方法。

共沉淀法利用的是沉淀过程发生的共沉淀现象。当一种沉淀从溶液中析出时，溶液中的其他组分在沉淀条件下本来是可溶的，但却被沉淀带下来而混杂于沉淀之中，这种现象称为共沉淀现象。

5.2 色谱分析方法

5.2.1 色谱分析简介

色谱法（chromatography）是环境分析中最重要的方法之一，它是利用各物质在两相中具有不同的分配系数，当含有不同物质的试样混合物流经某一固定相时，因与固定相发生作用，各组分被固定相保留的时间不同，从而按一定次序由固定相中流出，与适当的柱后检测方法结合，实现混合物中各组分的分离与检测。因此，色谱法是一种分离技术，两相及两相的相对运动构成了色谱法的基础。



图 5-1 色谱分析过程示意图

图 5-1 表示了色谱分析过程示意。色谱分析中固定不动、起试样分离作用的相称为固定相，而携带试样混合物流过固定相的流体（气体或液体）称为流动相。

色谱法种类很多，通常按以下几种方式分类。

（1）按两相状态分类

流动相是气体的，称为气相色谱；流动相是液体的，称为液相色谱；若流动相是超临界流体，则称为超临界流体色谱法。

(2) 按分离原理分类

色谱法中，固定相的性质对分离起着决定性的作用。根据不同组分在固定液中的溶解度的大小而分离的称为分配色谱；气相色谱中的气-液色谱和液相色谱法中的液-液色谱均属于分配色谱。

根据不同组分在吸附剂上的吸附和解析能力的大小而分离的称为吸附色谱。气相色谱法中的气-固色谱和液相色谱中的液-固色谱均属于吸附色谱。

色谱法还可按固定相的形式或固定相的材料进行分类，表 5-1 表示了色谱法不同分类的情况，最常用的两类方法为气相色谱法和高效液相色谱法，目前都有非常成熟的商品仪器。

表 5-1　色谱法分类

流动相	名称	固定相	名　　称
气体	气相色谱 (gas chromatography,GC)	固体	气-固色谱(gas solid chromatography,GSC)
		液体	气-液色谱(gas liquid chromatography,GLC)
液体	液相色谱 (liquid chromatography,LC)	固体吸附剂	液-固色谱(liquid solid chromatography,LSC)
		液体	液-液色谱(liquid liquid chromatography,LLC)
		键合固定相	键合相色谱(bonded phase chromatography)
		多孔固体	尺寸排阻色谱 (sized exclusion chromatography,SEC)
		离子交换剂	离子交换色谱 (ion exchange chromatography,IEC)
		纸纤维中的水	纸色谱(paper chromatography,PC)
		固体吸附剂	薄层色谱(thin layer chromatography,TLC)
超临界流体	超临界流体色谱	类似 LC	超临界流体色谱 (supercritical fluid chromatography,SFC)

5.2.2 气相色谱法

气相色谱法是一种以气体为流动相的柱色谱分离分析方法。气相色谱法具有以下的特点。

① 分离效率高　可分离复杂混合物，包括有机同系物、异构体、手性异构体。

② 灵敏度高　可以检测出 $\mu g/g$ (10^{-6}) 级甚至 ng/g (10^{-9}) 级的物质量。

③ 分析速度快　一般在几分钟或几十分钟内可以完成一个试样的分析。

④ 应用范围广　适用于沸点低于 400℃的各种有机或无机试样的分析。

气相色谱法主要不足之处在于不适用于高沸点、难挥发、热不稳定物质的分析，被分离组分的定性较为困难。

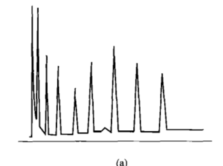
气相色谱分离过程是在色谱柱内完成的。根据使用的固定相性质分为气-固色谱和气-液色谱。气-固色谱的固定相为固体吸附剂；气-液色谱的固定相为涂渍于惰性载体的固定液。气-固色谱和气-液色谱两者的分离机理不同。

气-固色谱的固定相一般为多孔性的固体吸附剂颗粒，固体吸附剂对试样中各组分的吸附能力不同。气-固色谱的分离过程发生的是吸附与脱附的不断重复过程。

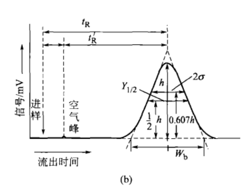
气-液色谱的固定相一般由担体和固定液所组成，固定液对试样中各组分的溶解能力不同。气-液色谱的分离过程发生的是气、液两相间的反复多次的分配过程。

气相色谱分离过程中，当试样由载气携带进入色谱柱与固定相接触时，被固定相溶解或吸附；随着载气的不断通入，被溶解或吸附的组分又从固定相中挥发或脱附；挥发或脱附的组分随着载气向前移动时又再次被固定相溶解或吸附；随着载气的流动，溶解、挥发，或吸附、脱附的过程反复地进行。

在色谱法中，当样品加入后，样品各组分随着流动相的不断向前移动而在两相间反复进行溶解、挥发，或吸附、解析的过程，如果各组分在固定相中的分配系数不同，它们就有可能达到分离。分配系数大的组分，滞留在固定相中的时间长，在柱内移动的速度慢，后流出柱子。分配系数小的组分则相反。分离后的各组分的浓度经检测器转换为电信号而记录下来，得到一条信号随时间变化的曲线，称为色谱流出曲线，也称为色谱峰。如图 5-2 所示是典型色谱流出曲线。



(a)



(b)

图 5-2 典型色谱流出曲线

流出曲线有以下几个与分析相关的基本参数。

① 基线　无试样通过检测器时，检测到的信号即为基线。

② 保留时间（t_R）　组分从进样到柱后出现浓度极大值时所需的时间。

③ 死时间（t_M）　不与固定相作用的气体（如空气）的保留时间。

④ 调整保留时间（t_R'）　$t_R'=t_R-t_M$。

⑤ 峰高（h）　色谱峰顶到基线的垂直距离。

⑥ 半峰高$\left(\frac{1}{2}h\right)$　色谱峰高一半处的宽度。

⑦ 峰底宽（W_b）　从色谱流出曲线两侧拐点处所作曲线与基线交点间的距离。

依据色谱峰的保留值可进行定性分析；依据色谱峰的面积或峰高可进行定量分析；依据色谱峰的保留值和峰宽评价色谱柱的分离效能。

5.2.3　高效液相色谱法

高效液相色谱法（high performance liquid chromatography，HPLC）是一种以液体为流动相的现代柱色谱分离分析方法。它是在以液体为流动相的经典液相色谱的基础上，引入气相色谱理论和技术发展起来的，因此气相色谱的许多理论与技术同样适用于高效液相色谱法。

高效液相色谱法与气相色谱的差别主要在于流动相和操作条件，而与经典液相色谱差别在于固定相性质和粒度。高效液相色谱法的特点是高压、高效、高速并且不破坏样品。

高效液相色谱法分析的对象主要是能溶解在流动相中的物质，尤其适合那些不宜采用气相色谱分析的物质，如高沸点难挥发物质、热不稳定物质、离子型物质、生物大分子等。

高效液相色谱仪器主要部件有高压输液泵、梯度淋洗装置和进样装置（图 5-3），下面将对各部分做出说明。

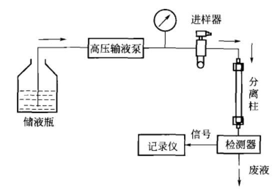


图 5-3　高效液相色谱仪示意图

（1）高压输液泵

高压输液泵是高效液相色谱装置的主要部件之一，其压力范围是（150～350）×10^5Pa。为了获得高柱效而使用粒度很小的固定相（<10μm），液体的流动相高速通过时，将产生很高的压力，因此高压、高速是高效液相色谱的特点之一。高压输液泵应具有压力平稳、脉冲小、流量稳定可调、耐腐蚀等特性。

（2）梯度淋洗装置

梯度淋洗装置主要有两类：一类是外梯度淋洗装置，它是利用两台高压输液泵，将两种不同极性的溶剂按一定的比例送入梯度混合室，混合后进入色谱柱，从而实现分离；另一类是内梯度淋洗装置，只使用一台高压泵，通过比例调节阀，将两种或多种不同极性的溶剂按一定的比例抽入高压泵中混合。

（3）进样装置

流路中为高压力工作状态，通常使用耐高压的六通阀进样装置。进行色谱分析

时，有些试样可以直接用注射器抽取进行进样分析，但对很多试样需要进行预处理。

（4）检测器

常见的检测器有两类：一类是紫外光度检测器（UV），其最小检测量为 10^{-9} g/mL，对流量和温度的波动不敏感，可用于梯度洗脱，紫外光度检测器是最常用的检测器；另一类是光电二极管阵列检测器，一般由 1024 个二极管阵列组成，各检测特定波长，计算机快速处理，可获得三维立体谱图。

在高效液相分析中，影响分离的因素主要有流速、固定相、流动相等。通过调节流速，可以调整分离度和出峰时间。气相色谱中的固定液原则上都可以用于液相色谱，其选用原则与气相色谱一样，选择短柱、细内径提高分析速度。流动相按组成不同可分为单组分和多组分；按极性可分为极性、弱极性、非极性；按使用方式有固定组成淋洗和梯度淋洗。常用溶剂有己烷、四氯化碳、甲苯、乙酸乙酯、乙醇、乙腈、水。采用二元或多元组合溶剂作为流动相可以灵活调节流动相的极性或增加选择性，以改进分离或调整出峰时间。

在高效液相分析中，需要注意问题有：①尽量使用高纯度试剂作流动相，防止微量杂质长期累积损坏色谱柱和使检测器噪声增加；②避免流动相与固定相发生作用而使柱效下降或损坏柱子，如使固定液溶解流失；③酸性溶剂破坏氧化铝固定相等，试样在流动相中应有适宜的溶解度，防止产生沉淀并在柱中沉积；④流动相同时还应满足检测器的要求，当使用紫外检测器时，流动相不应有紫外吸收。

5.2.4 色谱定性与定量分析方法

5.2.4.1 色谱定性方法

色谱定性分析法的目的是确定试样的组成，即确定每个色谱峰各代表什么组分。常用的定性分析方法主要有以下几种方式。

① 利用纯物质定性。

② 利用保留值定性：通过对比试样中具有与纯物质相同保留值的色谱峰，来确定试样中是否含有该物质及在色谱图中的位置。不适用于不同仪器上获得的数据之间的对比。

③ 利用加入法定性：将纯物质加入试样中，观察各组分色谱峰的相对变化。

④ 利用文献保留值定性：在色谱手册中都列有各种物质在不同固定液上的保留数据，可以用来进行定性鉴定。

5.2.4.2 色谱定量方法

在一定操作条件下，试样中分析组分 i 的质量（m_i）或其在流动相中的浓度与检测器响应信号（色谱峰的峰面积或峰高）成正比，可写作：

$$m_i = f_i A_i \tag{5-1}$$

式中 f_i——定量校正因子。

这就是色谱定量分析的依据，通过测量流出曲线峰的面积来确定待分析物质的量。

峰面积的测量有以下几种方式。

（1）峰高（h）乘半峰宽（$W_{h/2}$）法

当色谱峰形对称且不太窄时可近似将色谱峰当作等腰三角形。此法算出的面积是实际峰面积的 0.94 倍，因此采用下式来计算

$$A=1.064hW_{h/2} \tag{5-2}$$

（2）峰高乘平均峰宽法

当峰形不对称时，可在峰高 0.15 和 0.85 处分别测定峰宽，取其平均值作为平均峰宽，由下式计算峰面积：

$$A=\frac{h(W_{0.15}+W_{0.85})}{2} \tag{5-3}$$

（3）峰高乘保留时间法

在一定操作条件下，同系物的半峰宽与保留时间成正比，对于难于测量半峰宽的窄峰、重叠峰（未完全重叠），可用此法测定峰面积：

$$A=hW_{h/2}=hbt_{\mathrm{R}} \tag{5-4}$$

采用自动积分和微机处理法，引入"定量校正因子"，使试样中各组分质量与其色谱峰面积成正比。根据式（5-1），单位面积对应的物质量，即比例系数为：

$$f_i=\frac{m_i}{A_i} \tag{5-5}$$

式中，f_i 为绝对校正因子，其大小主要由仪器的灵敏度所决定，由于灵敏度与检测器及其操作条件有关，因此，该校正因子不具备通用性。为了解决这一问题，在定量分析中常用相对校正因子 f_i'，即组分的绝对校正因子与标准物质的绝对校正因子之比。f_i'可表示为：

$$f_i'=\frac{f_i}{f_s}=\frac{\dfrac{m_i}{A_i}}{\dfrac{m_s}{A_s}}=\frac{m_i}{m_s}\times\frac{A_s}{A_i} \tag{5-6}$$

当 m_i、m_s 以物质的量（mol）为单位时，所得相对校正因子称为相对摩尔校正因子，用 f_n'表示。

下面介绍几种常用定量方法。

（1）归一化法

求出某个组分占所有组分总和的份额，称为归一化方法。当试样中所有组分都能流出色谱柱且在色谱图上都显示色谱峰时，可用此法计算其组分含量。

$$c_i=\frac{m_i}{m_1+m_2+\cdots+m_n}\times100\%=\frac{f'_iA_i}{\sum\limits_{i=1}^{n}(f'_iA_i)}\times100\% \tag{5-7}$$

归一化法的特点是求解过程简便、准确；即使进样量不准确，对结果亦无影响，操作条件的变动对测定结果影响也不大，但仅适用于试样中所有组分全出峰的

情况。

(2) 内标法

当试样中所有组分不能全部出峰，或者试样中各组分含量差异很大，或仅需测定其中某个或某几个组分时，可用此法。

内标法是通过选择一种与样品性质相近的物质为内标物，加入一定量到已知质量的样品中，进行色谱分离，测量样品中被测组分和内标物的峰面积。对内标物要求是：①试样中不含有该物质；②与被测组分性质比较接近；③不与试样发生化学反应；④出峰位置应位于被测组分附近，且无组分峰影响。试样配制过程中，先准确称取一定量的试样，试样质量为 W，加入的内标物质量为 m_s，待测物和内标物的峰面积分别为 A_i、A_s，质量校正因子分别为 f_i、f_s，则计算式为：

$$\frac{m_i}{m_s}=\frac{f_i'A_i}{f_s'A_s} \quad m_i=m_s\frac{f_i'A_i}{f_s'A_s} \tag{5-8}$$

$$c_i=\frac{m_i}{W}\times 100\%=\frac{m_s\dfrac{f_i'A_i}{f_s'A_s}}{W}\times 100\%=\frac{m_s}{W}\times\frac{f_i'A_i}{f_s'A_s}\times 100\% \tag{5-9}$$

内标法特点是：①内标法的准确性较高，操作条件和进样量不要求严格控制，稍许变动对定量结果的影响不大；②每个试样的分析，都要进行两次称量，不适合大批量试样的快速分析；③若将内标法中的试样取样量和内标物加入量固定，则式(5-9)可简化为：

$$c_i\%=\frac{A_i}{A_s}\times 常数 \tag{5-10}$$

(3) 外标法

外标法也称标准曲线法。取纯物质配成一系列不同浓度的标准溶液，分别取一定体积并注入色谱仪，测出峰面积（或峰高），作出峰面积（或峰高）和浓度的关系曲线，即标准曲线。然后在相同操作条件下注入相同量的未知试样，从色谱图上测出峰面积（或峰高），由上述标准曲线查出待测组分的浓度。

其特点是操作和计算都简便，不使用校正因子，准确性较高。但要求操作条件稳定，操作条件变化对结果准确性影响较大；对进样量的准确性控制要求较高，适用于大批量试样的快速分析。

5.3 光学分析方法

5.3.1 等离子体发射光谱分析方法

5.3.1.1 ICP-AES 的基本原理

在正常状态下，元素处于基态，元素在受到热（火焰）或电（电火花）激发时，由基态跃迁到激发态，返回到基态时，发射出特征光谱（线状光谱），依据特

征光谱来研究物质的化学组成、结构和存在状态的一类分析方法，称为原子发射光谱分析法（atomic emission spectroscopy，AES）。

原子发射光谱分析仪器的类型有多种，如：火焰发射光谱仪、微波等离子体光谱仪、电感耦合等离子体光谱仪（ICP-AES）、光电光谱仪、摄谱仪等。原子发射光谱在 20 世纪 50 年代发展缓慢。1960 年，工程热物理学家 Reed 设计了环形放电电感耦合等离子体炬，指出可用于原子发射光谱分析中的激发光源。光谱学家 Fasel 和 Greenfiald 把等离子体炬用于发射光谱分析，建立了电感耦合等离子体光谱仪（ICP-AES）。20 世纪 70 年代开始 ICP-AES 获得广泛应用。

电感耦合高频等离子体装置通常是由高频发生器、等离子体炬管和雾化器三部分组成。

目前多数使用晶体控制的高频发生器，石英晶体作为振源，经电压和功率放大，产生具有一定频率和功率的高频信号，用来产生和维持等离子体放电。石英晶体固有振荡频率：6.78MHz，二次倍频后为 27.120MHz，电压和功率放大后，功率为 1～2kW。

等离子体炬管由三层同心石英玻璃管组成，置于高频感应线圈中，如图 5-4 所示。等离子体工作气体从管内通过，试样在雾化器中雾化后，由中心管进入火焰；外层冷却氩气以外管内壁相切的方向进入外层管，保护石英管不被高温的等离子炬烧熔；中层通入 Ar 用来点燃等离子体。

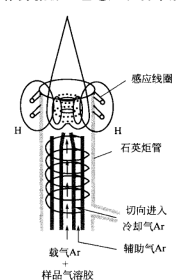


图 5-4　电感耦合高频等离子光源示意图

当高频发生器接通电源后，高频电流通过感应线圈产生轴向高频磁场。开始时，管内为 Ar 气，不导电。用高压电火花触发，使气体电离产生载流子（离子和电子）后，在高频交流电场的作用下，带电粒子高速运动，互相碰撞，形成“雪崩”式放电，产生等离子体气流。在垂直于磁场方向将产生感应电流（涡电流），其电阻很小，电流很大（数百安培），产生高温。又将气体加热、电离，在管口形成一个火炬状的、稳定的等离子体焰炬。样品经雾化器被吹散击碎成气溶胶，经过内层由载气 Ar 带入等离子炬中，进行蒸发、原子化和激发。

ICP-AES 分析的主要特点如下。

① 温度高，惰性气氛，原子化条件好，有利于难熔化合物的分解和元素激发，测定元素范围广，有很高的灵敏度和稳定性。

② 线性分析范围宽。利用“趋肤效应”，涡电流在外表面处密度大，使表面温度高，轴心温度低，中心通道进样对等离子的稳定性影响小，这就有效消除了一般发射光谱法的自吸现象。因此工作曲线的直线范围可达 4～5 个数量级。

③ 分析精密度高。分析物由载气带入中间通道内，相当于在一个静电屏蔽区

中进行原子化、电离和激发，分析物组分的变化不会影响到等离子体能量的变化，保证了具有较高的分析精密度。当分析物浓度大于或等于检测限的 100 倍时，测定的相对标准偏差（RSD）一般在 1%～3%的范围内。

④ 干扰较少。分析物在高温和 Ar 气氛中原子化、激发，基本上没有化学干扰和电离干扰，基体效应也较小。

⑤ 多元素同时分析，分析速度快。

ICP-AES 的主要局限性是样品一般需预先转化为溶液，对非金属测定的灵敏度低（表 5-2）；仪器费用及操作费用高。

表 5-2 ICP 分析的灵敏度

被分析元素	分析灵敏度/%
C, Se	$1\sim10^{-1}$
As, Ce, Ir, Os, Sm, Te, Th, V, W	$10^{-1}\sim10^{-2}$
Au, B, Bi, Co, Dy, Er, Eu, Hg, Gd, Ho, La, Mn, Mo, Nb, Nd, P, Pd, Pr, Pt, Rb, Rn, Ru, S, Sb, Sn, Si, Ta, Tb, Ti, Tl, V, Zn, Zr	$10^{-2}\sim10^{-3}$
Al, Cd, Cr, Cs, F, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Ni, Pb, Sc, Y, Yb	$10^{-3}\sim10^{-4}$
Ag, Be, Cu, Ba, Sr, Ca	$10^{-4}\sim10^{-5}$
Cs, K, Li, Na, Rb	$10^{-5}\sim10^{-6}$

5.3.1.2 等离子体原子发射光谱仪

常见等离子体光谱仪有光电直读型和全谱直读型。光电直读是指利用光电法直接获得光谱线的强度。光电直读又分为两种模式：一种是多道固定狭缝式；另一种是单道扫描式。单道扫描式指一个出射狭缝和一个光电倍增管，可接受一条谱线，构成一个测量通道，通过转动光栅进行扫描，在不同时间检测不同谱线，能测定波长范围内的任意一条谱线。多道固定狭缝式 ICP 安装有多个通道（可多达 70 个），能同时测定多个元素的谱线。全谱直读型 ICP 的特点是：①多达 70 个通道可选择设置，同时进行多元素分析，这是其他金属分析方法所不具备的；②分析速度快，准确度高；③线性范围宽，4～5 个数量级，高、中、低浓度都可分析；其缺点是出射狭缝固定，各通道检测的元素谱线一定。一种改进方法是 $n+1$ 型 ICP 光谱仪，即在多道仪器的基础上，设置一个扫描单色器，增加一个可变通道。

5.3.1.3 ICP-AES 定性分析

ICP-AES 定性分析的依据是，每一种元素的原子结构不同，在光源的激发作用下各种元素的原子所产生的特征光谱也不同。复杂元素的谱线可能多至数千条，但在实际试样定性分析时，并不需要将该元素的所有谱线都找出来，只需要选择其中几条特征谱线检验，称其为分析线。由于元素谱线的强度是随试样中该元素的含量的减少而降低的，当某一元素含量减至最低时最后消失的谱线称为“最后线”。各种元素谱线中激发电位较低的谱线为“灵敏线”，每种元素都有一条或几条谱线最强的线，即灵敏线。ICP-AES 分析就是根据灵敏线或最后线来检测元素是否存

在，这些谱线统称为分析线。

ICP-AES 定性分析最常用的方法是标准光谱比较法。由于铁元素在 210～660nm 波长范围内有数千条相距很近的谱线，谱线间距离分配均匀，容易对比，适用面广，铁谱每一条谱线的波长均已准确测量，因此可以铁谱作为标准（波长标尺），再把其他元素的灵敏线按波长位置插入铁谱图的相应位置上，预先制成元素标准光谱图。在进行定性分析时，将试样与纯铁在完全相同的条件下并列摄谱在同一感光板上，然后和元素标准光谱图进行比较。将两谱片在映谱器（放大器）上对齐、放大 20 倍，若待测元素有 2～3 条特征谱线与标准谱图中某元素的特征谱线重合，便可确定该元素存在。ICP-AES 定性分析可同时进行多元素测定。

5.3.1.4　ICP-AES 半定量分析

ICP-AES 所采用的半定量分析原理与目视比色法相似，一般可以测量试样中元素的大致浓度范围。此法快速简单，在对准确度要求不太高的情况下可以采用，主要应用于钢材、合金等的分类、矿石品位分级等大批量试样的快速测定。常用方法有谱线黑度比较法。通常将试样与系列已知不同含量的待测元素标准系列在完全相同条件下，在同一感光板上并列摄谱，然后在印谱仪上观察。若试样中待测元素的谱线黑度与某个标样的谱线黑度相近，则该元素含量近似等于该标样中元素的含量。

5.3.1.5　ICP-AES 定量分析

发射光谱定量分析是根据被测元素谱线强度来确定元素含量。在条件一定时，谱线强度 I 与待测元素含量 c 关系为：

$$I=ac \tag{5-11}$$

式中，a 为常数（与蒸发、激发过程等有关），考虑到发射光谱中存在着自吸现象，需要引入自吸常数 b，则：

$$I=ac^b$$

或

$$\lg I=b\lg c+\lg a \tag{5-12}$$

式(5-12) 为发射光谱分析的基本关系式，称为塞伯-罗马金公式（经验式）。自吸常数 b 随浓度 c 的增加而减小，当浓度很小，自吸消失时，$b=1$。

由于影响谱线强度的因素较多，且这种影响往往难于控制，直接测定谱线绝对强度计算难以获得准确结果，实际工作多采用“内标法”，通过测量谱线相对强度来进行定量分析。

在被测元素的光谱中选择一条谱线作为分析线（强度 I），再选择内标物的元素谱线中选一条谱线作为内标线（强度 I_0），这两条谱线组成“分析线对”，则：

$$I=ac^b$$
$$I_0=a_0c_0^{b_0} \tag{5-13}$$

定义光谱相对强度 R：

$$R=\frac{I}{I_0}=\frac{ac^b}{a_0c_0^{b_0}}=Ac^b$$
$$\lg R=b\lg c+\lg A \tag{5-14}$$

式中，A 为其他三项合并后的常数项。上式即为内标法定量分析的基本关系式。以 $\lg R$ 对应 $\lg c$ 作图，绘制标准曲线，在相同条件下，测定试样中待测元素的 $\lg R$，在标准曲线上求得未知试样 $\lg c$。

另外，在实际分析工作中，常用三个或三个以上标准试样与待测试样在相同条件下于同一感光板上摄谱，光谱分析的摄谱法定量分析基本公式为：

$$\Delta S=\gamma\lg R=\gamma b\lg c+\gamma\lg A \tag{5-15}$$

测得标准试样分析线对的黑度差（ΔS），并将 ΔS 与相对应的待测元素含量的对数 $\lg c$ 绘制标准曲线，再根据待测试样分析线对的黑度差值 ΔS_x，由标准曲线上查得未知试样中待测元素含量 $\lg c_x$。该法也称为三标准试样法。

5.3.2 原子吸收光谱法

5.3.2.1 简介

将试样气化为基态原子，各种元素的原子结构和外层电子排布不同，电子从基态跃迁到第一激发态（或由第一激发态跃回基态）时，跃迁吸收（或发射）的能量不同，因此产生的共振线不同而具有特征性，这种共振线称为元素的特征谱线。各种元素从基态跃迁到第一激发态，由于所需能量最低，因此最容易发生。对大多数元素来说，特征谱线是元素所有谱线中最灵敏的线。原子吸收光谱法（atomic absorption spectroscopy，AAS）就是以待测元素原子蒸气中基态原子对特征谱线的吸收为基础来测定试样中元素含量的一种方法。

原子吸收光谱法具有以下特点。

① 灵敏度高，检出限低。用火焰原子吸收光谱法的检出限可达 μg/mL 级；无火焰原子吸收光谱法的检出限可达 $10^{-10}\sim10^{-14}$ g/mL。

② 准确度好。火焰原子吸收光谱法的相对误差小于1%，其准确度接近经典化学方法。石墨炉原子吸收法的准确度一般为3%～5%。

③ 选择性好。用原子吸收光谱法测定元素含量时，通常共存元素对待测元素干扰少，若实验条件合适一般可以在不分离共存元素的情况下直接测定。

④ 操作简便，分析速度快。在准备工作做好后，一般几分钟即可完成一种元素的测定。若利用自动原子吸收光谱仪可在35min内连续测定50个试样中的6种元素。

⑤ 应用广泛。原子吸收光谱法被广泛应用各领域中，它可以直接测定70多种金属元素，也可以用间接方法测定一些非金属和有机化合物。

原子吸收光谱法尚有一些不足之处：分析不同元素必须使用不同的元素灯，因此使用不太方便，多元素同时测定尚有困难。对大多数非金属元素还不能直接测定。

5.3.2.2 原子吸收光谱仪

原子吸收光谱仪主要由光源、原子化系统、分光系统、检测系统四部分组成。如图5-5所示是原子吸收光谱仪的结构示意图。

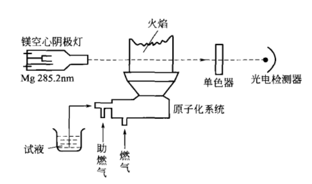


图 5-5　原子吸收光谱仪的结构示意图

试液喷射成细雾状与燃气混合后进入燃烧的火焰中，被测元素在火焰中转化为原子蒸气。气态的基态原子吸收从光源发射出的与被测元素吸收波长相同的特征谱线，使该谱线的强度减弱，经分光后，由检测器接收。

（1）光源

原子吸收光谱仪的光源为锐线光源，主要作用是发射待测元素的特征光谱，以供样品吸收之用。为了获得较高的灵敏度和准确度，光源必须满足如下要求：

① 能发射待测元素的共振线；

② 发射共振线必须是锐线，它的半宽度要远小于吸收线的半宽度；

③ 发射光强度要足够大，稳定性要好。

为此，原子吸收光谱仪通常采用空心阴极灯。当施加适当电压时，电子将从空心阴极内壁流向阳极；与充入的惰性气体碰撞而使之电离，产生正电荷，其在电场作用下，向阴极内壁猛烈轰击；使阴极表面的金属原子溅射出来，溅射出来的金属原子再与电子、惰性气体原子及离子发生撞碰而被激发，于是阴极内辉光中便出现了阴极物质和内充惰性气体的光谱。用不同待测元素作阴极材料，可制成相应的空心阴极灯，空心阴极灯的辐射强度还与灯的工作电流有关。空心阴极灯的优点是辐射光强度大，稳定，谱线窄，灯容易更换；其最大的缺点是每测一种元素需更换相应的灯。

（2）原子化系统

原子化系统的作用是将试样中的待测元素转变成原子蒸气。常用的原子化方法有火焰法和非火焰法（如电热高温石墨管和激光）两种。

在火焰原子化器中，试样雾滴在火焰中，经蒸发、干燥、离解（还原）等过程产生大量基态原子。原子吸收法中应用最多的火焰有空气-乙炔、氧化亚氮-乙炔。

非火焰原子化装置中应用最广泛的是石墨炉原子化器。试样盛放在石墨管中，石墨管通电后温度达到 2000～3000℃，使试样蒸发和原子化。炉内有保护气体控制系统，外气路中通 Ar 气沿石墨管外壁流动，冷却保护石墨管；内气路中通 Ar 气由管两端流向管中心，从中心孔流出，用来保护原子不被氧化，同时排除干燥和灰化过程中产生的蒸汽。原子化过程分为四个阶段，干燥、灰化（去除基体）、原

子化、净化（去除残渣）。石墨炉原子化的优点是原子化程度高，检测限可达 10^{-12}g/L，试样用量少（1～100μL），可测固体及黏稠试样，灵敏度高。其缺点是精密度差，测定速度慢，操作不够简便，装置复杂。

（3）分光系统

原子吸收光谱仪的分光系统主要是由色散元件（棱镜或光栅）、凹面镜和狭缝组成，这样的系统也可简称为单色器。它的作用是将待测元素的共振线与邻近谱线分开，滤除非检测谱线的光学干扰。单色器性能参数如下。

① 线色散率　两条谱线间的距离与其波长差的比值 $\Delta X/\Delta\lambda$。实际工作中常用线色散率的倒数 $\Delta\lambda/\Delta X$ 表示。

② 分辨率　仪器分开相邻两条谱线的能力。可用两条谱线的平均波长与其波长差的比值 $\lambda/\Delta\lambda$ 表示。

③ 通带宽度（W）　指通过单色器出射狭缝的某标称波长处的辐射范围。当光栅倒线色散率（D）一定时，通常可通过选择狭缝宽度（S）来确定。

$$\text{光谱通带}(W,\text{nm})=\text{狭缝宽度}(S,\text{mm})\times\text{倒线色散率}(D,\text{nm/mm})$$

当仪器的色散率一定时，减小狭缝宽度可获得较小的光谱带宽，有助于分开波长相近的光谱线的干扰，缝宽的选择应通过实验来选定。

（4）检测系统

原子吸收光谱仪的检测系统主要由光电元件、放大器、读数和显示记录装置组成。采用光电池、光电倍增管、光敏晶体管等作为光电元件，将单色器分出的光信号转变成电信号。分光后的光照射到光敏阴极上，轰击出的光电子又射向光敏阴极，轰击出更多的光电子，依次倍增，在最后放出的光电子比最初多到 10^6 倍以上，最大电流可达 10μA，电流经负载电阻转变为电压信号送入放大器。放大器将光电倍增管输出的较弱信号，经电子线路进一步放大。放大后的信号经对数变换器将光强度与吸光度进行转换，并进一步显示和记录出来。

原子吸收光谱仪的测定条件的选择主要依据以下参数。

① 分析线　一般选待测元素的共振线作为分析线，测量高浓度时，也可选次灵敏线。

② 通带（调节狭缝宽度）　无邻近干扰线（如测碱及碱土金属）时，选较大的通带；反之（如测过渡及稀土金属），宜选较小的通带。

③ 空心阴极灯电流　在保证有稳定和足够的辐射光通量的情况下，尽量选较低的电流。

④ 火焰　依据不同试样元素选择不同火焰类型。

⑤ 观测高度　调节观测高度（燃烧器高度），可使元素通过自由原子浓度最大的火焰区，灵敏度高，观测稳定性好。

5.3.2.3 定量方法

当待测元素浓度不高时，在吸收程长度固定情况下，试样的吸光度与待测元素

浓度成正比，即：

$$A=Kc \tag{5-16}$$

式中，K 在一定条件下是一个常数。式(5-16) 就是原子吸收光谱法的定量依据。实际测定中采用标准曲线法或标准加入法。

标准曲线法是常用的一种分析方法。首先配制含有不同浓度被测元素的一系列标准溶液，由低浓度到高浓度分别喷雾并测定吸光度值，以被测元素浓度为横坐标，吸光度为纵坐标作图，绘制 A-c 标准曲线，如图 5-6 所示。在相同条件下，测定试样溶液的吸光度，利用 A-c 标准曲线以内插法即可求出试样中被测元素的含量。

当试样基体组成复杂，没有合适的标样时，还可以采用标准加入法。

取若干份体积相同的试液 (c_x)，依次按比例加入不同量的待测物的标准溶液 (c_0)，浓度依次为：c_x、c_x+c_0、c_x+2c_0、c_x+3c_0、c_x+4c_0…

在相同条件下分别测定吸光度：A_x、A_1、A_2、A_3、A_4…

如图 5-7 所示，以被测元素浓度 c 为横坐标，对应的吸光度 A 为纵坐标，绘制 A-c 曲线图。延长该曲线至与横坐标相交处，即为待测溶液浓度 c_x。

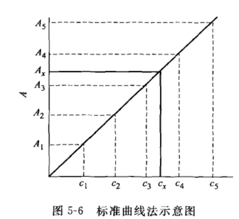


图 5-6　标准曲线法示意图

图 5-7　标准加入法

5.3.3 X 射线荧光分析方法

X 射线是一种电磁波，其波长范围在 0.01～10nm。表 5-3 列出了电磁波全波长范围内的分类。

表 5-3　电磁波全波长范围内的分类

波谱区名称	γ 射线 (γ-Ray)	X-射线 (X-Ray)	紫外光 (UV)	可见光 (Vis)	红外光 (IR)	微波 (MW)	射频 (RW)
波长范围	5×10^{-3}～0.14nm	10^{-2}～10nm	10～380nm	380～780nm	0.78～1000μm	0.1～100cm	1～1000m

X 射线用于元素分析，是一种新的分析技术，经过四十多年的发展，已成为一种广泛应用于冶金、地质、有色金属、建材、商检、环保、卫生等各个领域的新的

分析技术。当样品内层的电子受到来自光源的X射线光子激发，跳出内层轨道而留下空穴，外层的电子立即跃迁到内层轨道空穴进行补充，其多余的能量以X射线荧光的形式释放出来。X射线荧光的能量与原子轨道能级差的数量级相同。利用元素内层电子跃迁产生的荧光光谱，可应用于元素的定性、定量分析和固体表面薄层成分分析。不同元素发出的X射线荧光能量和波长各不相同，具有自己的特征谱线。因此通过对X射线的能量或波长进行测量即可进行元素的定性分析；而各个元素的特征X射线的强度除与激发源的能量和强度有关外，还与元素在样品中的含量有关，因此根据各元素的特征X射线的强度可以进行定量分析。主要的方法有标准曲线法、增量法、内标法。

X射线荧光光谱法有如下主要特点：

① 分析的元素范围广，原子序数4～92的元素均可测定，可多元素同时测定；

② X射线荧光谱线特征性强，谱线简单，相互干扰少，样品不必分离，分析方法比较简便；

③ 分析线性范围广，从常量到微量都可分析。重元素的检测限可达$\times 10^{-6}$量级，轻元素稍差；

④ 无损分析方法，分析快速，准确，便于自动化。

缺点是对轻金属的灵敏度低一些。

X射线荧光光谱仪（X-ray fluorescence spectrometer）主要有两类，即波长色散型和能量色散型X射线荧光光谱仪。波长色散型的基本方法是使用一个分光晶体，先将不同波长的X射线按不同的衍射角色散，然后用探测器测量X射线的强度，这样从测角器的指示便能知道被测X射线的波长，从X射线的强度测量便能知道发射此种X射线的元素的含量；能量色散型的基本方法就是直接利用探测器的能量分辨本领和正比工作特性区分不同能量的X射线。

5.4 其他分析方法

除了前面讨论的色谱法、原子发射光谱法、原子吸收光谱法和X射线荧光光谱法等常见的元素分析方法外，在电子产品及其废弃物分析中还可能用到其他各种分析方法，本节将进行简要介绍。

5.4.1 电化学分析法

电化学分析法（electrochemical method），或称电分析化学法，是应用电化学的基本原理和实验技术，依据物质的电化学性质（如电位、电量、电流、电导等物理量）来测定物质组成及含量的分析方法。根据测量的电学参数不同，电化学分析法主要分为电位分析法、电解和库仑分析法、伏安分析法及电导分析法等；依据应

用方式可分为直接法和间接法。

电化学分析法的优点是：

① 灵敏度、准确度高，选择性好、应用广泛；

② 被测物质的最低量可以达到 10^{-12} mol/L 数量级；

③ 仪器装置较为简单，操作方便，尤其适合于生产中的自动控制和在线分析。

传统电化学分析主要用于无机离子的分析，测定有机化合物也日益广泛。有机电化学分析有较多应用，也应用于活体分析。

5.4.2　滴定分析法

滴定分析法是化学分析法中重要的一类分析方法。按照所利用的化学反应类型不同，滴定分析法一般可分成四类：①酸碱滴定法；②配位滴定法（络合滴定法）；③沉淀滴定法；④氧化还原滴定法。按滴定方式分类有：①直接滴定，例如强酸滴定强碱；②间接滴定，例如氧化还原法测定钙；③返滴定法，例如配位滴定法测定铝；④置换滴定法。

5.4.3　质谱分析法

质谱法（mass spectrometry，MS）是将样品分子置于高真空中（$<10^{-3}$ Pa），并受到高速电子流或强电场等作用，失去外层电子而电离成带正电荷的分子离子，分子离子进一步化学键断裂而生成各种碎片离子，这些带正电荷的离子在高压电场和磁场的综合作用下，按照质荷比（质量与电荷的比值，m/z）的大小依次排列后加以收集和记录，从所得到的谱图（质谱图）推断出化合物结构的方法。根据质谱图提供的信息，可以进行多种有机物及无机物的定性定量分析、复杂化合物的结构分析、样品中各种同位素比的测定以及固体表面的结构和组成的分析等。

质谱法具有分析速度快、灵敏度高以及可以提供样品分子的分子量和丰富的结构信息的优点。质谱分析通常只要几微克样品。在最优化条件下，甚至只要 10^{-12} g 样品，这是解决只能获得极微量样品的分析的有效手段。质谱法要求纯样的特点，使它的应用受到一定限制，但是质谱法与不同分离方法的联用，特别是气相色谱和液相色谱与质谱的联用，已成为一种极强有力的、可以分离和鉴定复杂混合物组成及结构的可靠手段。

质谱仪是能产生离子并将这些离子按其质荷比进行分离记录的仪器。经过较长时间的发展，质谱仪的类型各不相同，但它们所包含的部件由五大部分组成：①真空系统；②进样系统；③离子源，是样品分子的离子化场所，其作用是使样品中的原子、分子电离成离子；④质量分析器，是质谱仪的重要组成部分，作用是将离子室产生的离子按质量与电荷之比的大小分开；⑤检测记录系统，作用就是将强度非常小的离子流接收下来并放大转变为电信号，得到所要分析的谱图和数据。

5.4.4 紫外-可见分光光度法

紫外-可见吸收光谱法（ultra violet-visible molecular absorption spectrometry，UV-Vis）是基于物质分子对紫外和可见光（即 200～780nm）区域内光辐射的吸收而建立起来的分析方法。随着近代测试仪器的发展，目前已普遍使用分光光度计进行。应用分光光度计，根据物质对不同波长的单色光的吸收程度不同而对物质进行定性和定量分析的方法称为分光光度法（又称吸光光度法）。分光光度法中，按所用的光的波谱区域不同又可分为可见分光光度法（400～780nm）、紫外分光光度法（200～400nm）和红外分光光度法（$3\times10^3\sim3\times10^4$nm）。其中紫外分光光度法和可见分光光度法合称紫外-可见分光光度法。紫外-可见吸收光谱法比红外灵敏度高。

紫外-可见分光光度法是应用最为广泛的分析方法之一。紫外-可见吸收光谱法灵敏度较高，检测下限达 $10^{-5}\sim10^{-6}$mol/L，适用于微量组分的测定；测定的相对误差为 2%～5%，可满足微量组分测定对精确度的要求；而且所使用仪器价格低，操作简便。因此广泛用于无机和有机物质的定性和定量测定，也可用于有机物的鉴定及结构分析。

吸光度测定使用的分光光度计有紫外-可见分光光度计、可见分光光度计之分，种类和型号也繁多。按光路结构来说，可分为单波长和双波长分光光度计两类，单波长分光光度计又分为单光束和双光束分光光度计。

在定量分析时，主要依据朗伯-比尔定律。当一束平行单色光通过单一均匀、非散射的吸光物质溶液时，光强度减弱。溶液的浓度 c 越大，液层厚度 b 越厚，入射光越强，则光被吸收得越多，光强度的减弱也越显著。它是由实验观察得到的。吸光度表示为：

$$A=\varepsilon bc \tag{5-17}$$

透光度表示为：

$$-\lg T=\varepsilon bc \tag{5-18}$$

式(5-17) 和式(5-18) 都是朗伯-比尔定律的数学表达式，是各类吸光光度法定量分析的依据。ε 是吸光物质在特定波长和溶剂的情况下的一个特征常数，数值上等于浓度为 1mol/L 吸光物质在 1cm 光程中的吸光度，是物质吸光能力大小的量度。实验上，这种关系也常用线性回归方程式表示。

在定性分析中，通常情况下：①200～400nm 无吸收峰，为饱和化合物或单烯；②270～350nm 有吸收峰，为醛酮 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁产生的 R 带；③250～300nm 有中等强度的吸收峰，为芳环的特征吸收（具有精细解构的 B 带）；④200～250nm 有强吸收峰，表明含有一个共轭体系（K）带，共轭二烯的 K 带（约 230nm）、一 α,β 不饱和醛酮的 K 带约 230nm，R 带 310～330nm；⑤260nm、300nm、330nm 有强吸收峰，表明有 3、4、5 个双键的共轭体系。

5.4.5 红外光谱法

红外光谱在可见光和微波区之间，其波长范围为0.78～1000μm。根据实验技术和应用的不同，通常将红外光谱划分为三个区域：远红外光谱（0.78～2.5μm）是由分子转动能级跃迁产生的转动光谱；中红外（2.5～25μm）和近红外（25～1000μm）光谱是由分子振动能级跃迁产生的振动光谱。目前广泛用于化合物定性、定量和结构分析以及其他化学过程研究的红外吸收光谱，主要是波长处于中红外光区的光谱。人们描述红外光谱，通常用波数。对中红外光谱，相应的波数范围为$400\sim4000cm^{-1}$。

利用物质的分子能选择性吸收某些波长的红外辐射，引起分子中振动能级和转动能级的跃迁，检测红外线被吸收的情况可得到与分子结构相应的红外吸收光谱图，从而来鉴别分子结构的方法，称为红外吸收光谱法（infrared absorption spectrometry，IR）。红外光谱通常以透射率-频率曲线表示。图谱的横坐标为波数（波长的倒数）值σ/cm^{-1}，纵坐标为透射率$T/\%$。红外光谱一般比紫外光谱和可见光谱要复杂得多，可观测到许多由极大和极小组成的吸收带。

目前主要使用的红外光谱仪有两类：即色散型红外光谱仪和傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）。由于傅里叶变换红外光谱仪具有快速、可靠、方便等优点，因而在大、中型实验室主要使用该类仪器。而色散型红外光谱仪价格低廉，因此在小型实验室及一般的教学、生产中仍普遍采用。

红外光谱具有特征性强、适用范围宽、操作简便等优点，组成分子的原子、化学键性质、基团的连接次序和空间位置的不同都会在光谱图上显示出来。因此红外光谱红是有机物定性鉴定和结构分析最常用的方法之一。定性鉴定的方法主要是谱图比较，如果两个化合物不仅基团特征频率区，而且指纹区的吸收峰位置、形状、强度都一致，一般可以判断这两个化合物结构相同。这种比较可以在待测物与纯物质的谱图之间进行，也可以在待测物谱图与红外标准谱图之间进行，来识别分子中的官能团。红外光谱也能用于定量分析。与其他吸收光谱一样，其依据也是朗伯-比尔定律。但由于灵敏度低等原因，红外光谱定量分析的应用远不如定性分析和结构鉴定。

5.5 综合解决方案

5.5.1 概述

随着电子废弃物污染日益严重，各国政府和相关组织开始进行电子污染防治的立法和标准工作，其中欧盟于2003年12月颁发的《关于电子电气设备中限制使用某些有害物质的指令》，简称RoHS指令，已经开始实施，从2006年7月1日开始

新投放欧盟市场的电子电气产品中禁止使用铅（Pb）、镉（Cd）、汞（Hg）、六价铬（Cr^{6+}）、多溴联苯（PBB）及多溴二苯醚（PBDE）六种有毒有害物质。铅、镉、汞属于重金属，一旦被人体吸收就难以有效地排出，逐渐沉积后会对人体各个系统造成严重的危害；六价铬易溶于水，氧化性强，毒性大，容易引发人体细胞突变，是一种强致癌物质；血液中高浓度的溴化阻燃剂 PBB 或 PBDE 将对人体的肝脏甲状激素的分泌繁殖等系统造成恶劣影响。RoHS 指令规定六种物质中镉限量在 100mg/kg，其余五种限量指标为 1000mg/kg。

在我国受 RoHS 指令直接影响的产品包括大型家用电器、小型家用电器、IT 和通信设备消费产品等十大类近 20 万种，几乎涵盖我国所有的电子信息产品，涉及贸易额 300 多亿美元，企业数十万家，就业人口达到数千万，间接的影响则更是无法估计。因此，RoHS 指令的实施将对我国的相关企业包括电子电气设备产业及其原材料和元器件产生深远和严重的影响。

为确保进入欧盟市场的商品满足 RoHS 指令要求，寻找合适的替代品和确立新的评价试验方法体系将是企业今后要着重考虑的地方，企业除必须提前完成所有相关零部件原材料制造工艺的更替外，还应对产品中六种有毒有害物质的含量进行有效的评估，随后得出的检验报告也应得到欧盟诸国的广泛认可。

5.5.2 分析测试程序步骤

测试程序描述的内容可以分成两个重要的步骤：

① 分析测试程序；

② 实验室执行。

应制定统一的分析测试程序，并保证该程序适用且可用于其设计目的，同时是可行的，从而可以引起世界各团体的兴趣并加以执行。

分析测试程序步骤可以分为七个重要部分：

① 范围、应用和方法概要（包括机会和风险）；

② 参考文献、标准化参考、参考方法和参考资料；

③ 术语和定义；

④ 仪器/设备和材料；

⑤ 试剂；

⑥ 制样；

⑦ 测试程序，包括校准、仪器性能、样品分析、分析结果计算、测试报告、质量控制。

第一点包括方法的范围、最佳应用和方法的简要总结，该点也强调了妥善应用该测试程序的机会，以及因为程序内在的缺陷而导致的风险；第二点重点显示了该方法相对于商业参考文献和适合的校准样品的可追溯性；第三点定义了整个方法程序中贯穿的术语；第四点表述了用该方法所需要的仪器和设备；第五点描述了用该

方法程序进行测量所需要的所有试剂；第六点重点涵盖了样品本身的制样；第七点讲述了与所用分析仪器有关的实际测试程序，它描述了仪器性能、样品分析以及分析结果的计算，对测试报告的内容也将加以总结，这一点也包括了与选择的分析测试程序直接相关的质量方面的问题，单个测试程序描述将遵循这 7 点纲要。

由于实验室可以按照从其他来源的程序和标准来执行测试程序，因此国际电工委员会（IEC）的文件不包括实验室的执行部分，执行步骤包括适当的质量保证测量和有效草案，该草案用来说明采用实验室所用仪器的分析方法和操作，强烈鼓励质量认证体系如优良实验室操作（GLP）或相当于国际系统如 ISO 的认证。

5.5.3　测试程序流程

图 5-8 表示了电子产品的测试程序流程。制得样品以后必须决定是否需要采取筛选测试程序，或者用不同的测试方法进行验证实验程序，前面已对样品的获取程序加以描述。

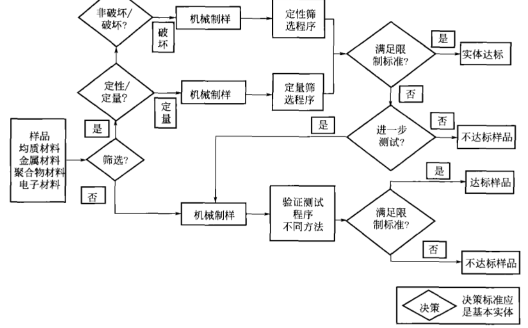


图 5-8　电子产品的测试程序流程

筛选测试程序可以通过定性或定量的方式展开，定性筛选将显示某种物质是否存在，但显示的该存在物质的含量信息可能不准确；定量筛选程序则可提供该存在物质的含量结果。定性筛选可以通过直接测量样品（无损）的方法，或者首先经过机械制样步骤（破坏性的）方法来进行。许多均质材料，如塑料、合金玻璃等典型样品，可以进行无损筛选测试；而对另外一些更为复杂的样品，如组装印刷线路板，就必须进行机械制样过程。对于定量筛选来说，机械制样过程是强制性的。无

论定性或定量筛选或是验证测试程序，机械制样都是相同的，它包含切割、磨碎和样品的均质化。

根据限制物质和样品材料选择使用各种分析程序，进行机械制样，然后进行验证测试程序，其中样品材料可以是聚合物材料、金属材料或电子材料以及组装印刷线路板或元器件。使用特定验证测试程序可能需要花费更多的财力、物力，但可保证绝大部分实验结果是准确的。在验证测试程序之后，可以确定样品是否满足限制物质的标准限值。

5.5.4 六种有毒有害物质的分析方法

电子电器产品中使用多种材料，这些材料又含有多种物质。为了在产品中识别出 RoHS 指令限用的六种物质，必须明确地了解产品的结构以及各个零部件的组成材料和材料的组成物质，从而可以识别出产品中所含有的限用物质和含有这些物质的零部件，为检测、分析这些物质在产品中的具体含量提供依据，为替换含有这些限用物质的材料提供指导，使得所生产的产品符合 RoHS 指令的要求。电子电器产品一般是由机械部分、控制系统部分以及包装部分组成。表 5-4 列出了电子电气产品所使用零部件测试项目的情况。

表 5-4 电子电气产品所使用零部件测试项目列表

零部件及材料			测试项目														
	产品	测试部位	Pb	Cd	Hg	Cr^{6+}	PBB	PBDE	PCB	CP	灭蚊灵	有机锡化合物	石棉	偶氮染料	甲醛	PVC	消耗臭氧层物质
电阻类	一般电阻	本体	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
		接脚	●	●	●	●											
	晶片电阻	整体测试	●	●	●	●											
电容类	一般陶瓷电容	本体	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
		接脚	●	●	●	●											
	晶片陶瓷电容	整体测试	●	●	●	●											
	电解电容	套管、橡胶、电解液、电解纸、铝箔	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●		●			
		铝壳、接脚	●	●	●	●											
	塑胶电容	外壳、环氧树脂	●	●	●	●	●	●	●	●	●			●			
		接脚	●	●	●	●											
	Y 电容	本体	●	●	●	●	●	●	●	●	●			●			
		接脚	●	●	●	●											
	钽质电容	整体测试	●	●	●	●											
二极类	发光二极管	胶体	●	●	●	●	●	●	●	●	●			●			
		接脚	●	●	●	●											
	整流二极管	本体	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
		接脚	●	●	●	●											

续表

零部件及材料		测试项目														
产品	测试部位	Pb	Cd	Hg	Cr^{6+}	PBB	PBDE	PCB	CP	灭蚊灵	有机锡化合物	石棉	偶氮染料	甲醛	PVC	消耗臭氧层物质
集成电路	封装本体	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
	接脚	●	●	●	●											
电晶体	封装本体	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
	接脚	●	●	●	●											
PC板	整体测试	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
	绕线架、胶带	●	●	●	●	●	●	●	●	●						
变压器	漆包线、铁芯、接脚	●	●	●	●											
化学溶剂	凡立水、稀释剂、润滑油、助焊剂、绝缘油、脱膜剂、油墨、涂料、防锈剂、清洗剂	●	●	●	●						●		●			●
金属件	线材、扣环、铜套、铝箔、磁电体、上下定子、轴心、马达壳、铝框、弹簧、漆包线、锡线、锡球、螺钉等	●	●	●	●											
塑胶件	胶框、扇叶、线材外套、连接器胶体、套管、插座、上/下盖、外壳等	●	●	●	●	●	●	●	●	●			●	●		●
包装材料	塑料包装袋、PE袋、抗静电袋、捆绑带、胶带、带盘等	●	●	●	●											
		●	●	●	●											
	标签、说明书	●	●	●	●											
	缓冲材料、泡棉、防静电材料	●	●	●	●											
	木框、理化板	●	●	●	●											
	纸箱	●	●	●	●									●		

注:"●"表示需要测试的项目。

目前，由于欧盟尚未公布六种有毒有害物质的相关测试标准方法，国际上对电子电气产品中有害物质的检测通常参考一些国家的标准分析方法，如欧盟的EN、德国的LMBG、美国的EPA。表5-5是收集整理的目前RoHS指令规定的电子电气产品中六类有害物质的测试方法。

表5-5 电子电气产品六种有毒有害物质常用检测方法

有害物质	材质	样品前处理方法(参考)	分析仪器
铅及其化合物	塑料、橡胶、涂料、墨水等有机类同质材料及金属材料	混酸湿法消解(US EPA3050B)、微波消解(US EPA3052)	AAS/ICP-AES(分析方法:ISO 11885:1996)
镉及其化合物		硫酸灰化(EN 1122-2001)、混酸湿法消解(US EPA3050B)、微波消解(US EPA3052)	
汞及其化合物		微波消解(USEPA3052)	

续表

有害物质	材　　质	样品前处理方法(参考)	分析仪器
六价铬化合物	金属材料、表面处理材料	样品处理方法：碱液提取法(USEPA3060A)	UV-Vis(分析方法：US EPA7196A)
多溴联苯和多溴二苯醚	塑料	索氏萃取法(US EPA3040C)、快速溶剂萃取法(US EPA3545A)	GC-MS(分析方法：US EPA8270C)

注：不同材质的样品需分开测试，金属材质只需测铅、镉、汞、六价铬四项，其他材质需检测六项。

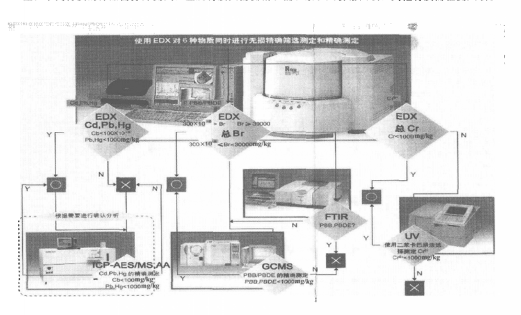


图 5-9　六种有毒有害物质辨识的流程

图 5-9 给出了六种有毒有害物质辨识的流程。可以用能测量出样品成分的能量散射 X 射线荧光光谱仪（EDXRF）进行样品的定性和定量筛选，手提式和桌面式的设备均适用，但需注意筛选测试程序需要在特定条件下进行，这是由于尽管 X 射线荧光光谱仪（XRF）是快速有效的分析手段，特别是在电子技术工业中有着很大的应用，但其应用和测试结果的适用性还是存在一定的局限性，XRF 结果很大程度上依赖于样品的状态、形状、平面/弯曲的厚度以及样品的密度，样品表面的涂层是另一个应密切注意的问题。

筛选使用便携式 EDXRF 设备，将被检验样品快速划分成三类：不合格类、灰色区域类和合格类，最终检测使用台式 EDXRF 设备，将属于灰色区域的样品分为合格类以及不合格类。具体地，假设便携式 EDXRF 设备检测的误差在浓度 1000mg/kg（0.1%）范围的 20%，而违禁物质的检测结果在 800mg/kg 以下就可以确认为是合格的；如果超过 1200mg/kg，即可被确认为是不合格；在灰色区域的产品（800～1200)mg/kg，应该被视为被怀疑的，这时可以使用台式 EDXRF 设

备、ICP-AES/MS 或 AAS 等设备，如果假定台式设备误差为 5%，则浓度值在 1050mg/kg 以下的产品可以被视为合格，另外考虑到多种因素诸如样品的形状、厚度以及基体材质等对测试结果的影响，必须通过由专家组成的标准委员会对测试方法的各个细节进行规范化。

此种方法可以对铅、镉、汞进行行之有效的检测，但对于两种溴化阻燃剂 PBB 和 PBDE 以及六价铬，EDXRF 设备检测结果将是溴元素和铬元素单体的总量。众所周知溴化物种类繁多，铬元素也有六价和三价之分，而三价铬却是无毒的，所以仅用 EDXRF 法对于两种溴化阻燃剂 PBB 和 PBDE 以及六价铬检测尚不具备有效性，需要借助其他方法。如图 5-9 所示，可以采用 FTIR 来进一步辨识 PBB 和 PBDE，用 GC-MS 来验证；采用 UV 来辨识六价铬。

5.6　分析案例

5.6.1　金属镉的分析检测

5.6.1.1　采用原子吸收（AAS）法

将试液直接喷入火焰，在空气-乙炔火焰中，金属镉、铅、铜、锌的化合物解离为基态原子，并对空心阴极灯的特征谱线产生选择性吸收，在给定条件下，通过测定金属的吸光度，确定含量。

原子吸收法适用于电子产品部件浸出物中镉、铅、铜、锌的测定。定量范围分别为镉 0.03～1.0mg/L；铅 0.3～10mg/L；铜 0.08～4.0mg/L；锌 0.05～1.0mg/L。

当钙浓度高于 1000mg/L 时，将抑制镉的吸收；钙浓度高于 2000mg/L 时，信号抑制达 19%。当样品中含盐量很高、分析谱线波长又低于 350nm 时，出现非特征吸收，如高浓度钙产生的背景吸收使铅的测定结果偏高。硫酸对铅、铜、锌的测定有影响，一般不能超过 2%。故一般多使用盐酸或硝酸介质。

分析中使用的试剂有：①硝酸（HNO_3），ρ=1.42g/mL，优级纯；②（1+1）硝酸；③0.2%硝酸；④0.4%硝酸；⑤金属标准储备液 1.0g/L；⑥金属混合标准溶液，用镉、铅、铜、锌的标准储备液和 0.2% 硝酸配制成含镉 10mg/L、铅 40mg/L、铜 20mg/L、锌 10mg/L 的混合标准溶液；⑦1%抗坏血酸。

相关仪器为：①原子吸收分光光度计；②镉、铅、铜、锌空心阴极灯；③乙炔钢瓶和乙炔发生器；④空气压缩机；⑤仪器参数见表 5-6。

测试采用的步骤是：①样品的保存，浸出液如不能很快进行分析，应加硝酸至 1%，时间不超过一周；②空白实验，用水代替样品，采用与样品相同的步骤和试剂，在测定样品的同时测定空白值；③校准曲线绘制，配制至少 4 个浓度的工作标

表 5-6 原子吸收法测定镉、铅、铜、锌的分析工作条件

项 目	元 素			
	镉	铅	铜	锌
测定波长/nm	228.8	283.3	324.7	213.8
通带宽度/nm	1.3	2.0	1.0	1.0
火焰性质	贫燃	贫燃	贫燃	贫燃
其他可选谱线/nm	326.2	217.0	225.8	307.6

准液，按所选择的仪器工作参数调好仪器，用 0.2%硝酸调零后，由低浓度到高浓度为顺序测量每份溶液的吸光度，绘制吸光度和浓度关系的标准曲线；④测定，测量标准溶液的同时，测量空白和试样，根据扣除空白后试样的吸光度，从校准曲线中查出试样中镉、铅、铜、锌的浓度；⑤计算，根据测定的浸出液中的镉、铅、铜、锌的浓度，计算出电子产品部件中镉、铅、铜、锌的含量。

实验中需要注意事项：①测定钙渣浸出液，为减少钙的干扰，须将浸出液适当稀释；②测定铬渣浸出液中铅时，除适当稀释浸出液外，为防止铅的测定结果偏低，在 50mL 试液中加入 1%抗坏血酸 5mL，将六价铬还原成三价铬，以免生成 $PbCrO_4$ 沉淀；③当样品中硅的浓度大于 20mg/L 时，加入钙 200mg/L，以免锌测定结果偏低；④测定试样时，要定时复测空白和工作标准液，以检查基线的稳定性和仪器灵敏度是否发生变化；⑤当样品组成复杂或成分不明时，应制作标准加入法曲线，用以检查样品是否宜用校准曲线法。

5.6.1.2 ICP-AES 法

采用二乙基二硫代氨基甲酸盐将镉、铜、钴、铁、锰、镍、铅、铬、钒和锌等金属离子萃取到四氯化碳溶剂中，再将萃取物蒸发干燥后，用硝酸溶解残渣，用 ICP-AES 法测定溶解液中的金属离子含量。

ICP-AES 法适用于电子产品部件浸出物中多种金属元素的测定。在选定条件下，各元素的最低检出浓度分别为：镉 0.004mg/L；铅 0.05mg/L；铜 0.01mg/L；铬 0.01mg/L。

在各待测元素的含量小于 10mg/L 时，0～1000mg/L 的 K、Na、Ca、Mg、Al；0～100mg/L 的 Fe、Zn；0～50mg/L 的 Cu、Pb、Mn 和 0～20mg/L 的 Ni、Cd、V、Co 对待测元素的测定结果不产生干扰。

分析实验中使用的试剂：①金属标准储备液 1.0mg/L，标准使用溶液用此溶液逐级稀释获得；②醋酸-醋酸钠缓冲溶液（pH＝5.0），此溶液加入 5mL Na-DDTC 溶液，再加 20mL 四氯化碳萃取提纯，弃去有机相；③5% Na-DDTC［二乙基二硫代氨基甲酸盐，$(C_2H_5)_2NCS_2Na \cdot 3H_2O$］，称取 5g Na-DDTC 溶于 100mL 四氯化碳中萃取提纯，弃去有机相；④50μg/mL 的 Y 溶液 250mL。

所使用的仪器就是电感耦合等离子体原子发射光谱仪。实验设置的仪器工作参数为：频率 27.12Hz，高频功率 1.2kW，反射功率＜0.5W，观测高度 15mm，冷却气流量 10.5L/min，等离子气流量 1.0L/min，载气流量 1.0L/min，气体为氩

气；高频功率 1.206kW，反射功率约为 0，观测高度 6mm，冷却气流量1.0L/min，等离子气流量 14.0L/min，载气流量 1.0L/min，气体为氩气，进样量为 1.0ml/min。

分析实验所采用的波长为：Cd 214.438nm；Cr 205.442nm；Cu 324.754nm；Mn 257.610；Ni 231.604nm；Pb 220.354nm；Zn 213.856nm。

试验步骤：①待测液制备，采用二乙基二硫代氨基甲酸盐将镉、铜、钴、铁、锰、镍、铅、铬、钒和锌等金属离子萃取到四氯化碳溶剂中，再将萃取物蒸发干燥后，用硝酸溶解残渣；②测定，将配制好的溶液喷入等离子体焰炬中，分别在指定波长处测定待测元素的发光强度；③空白实验，用水代替样品，采用与样品相同的步骤和试剂，在测定样品的同时测定空白值；④计算，根据测定的浸出液中的镉、铅、铜、锌的浓度，计算出电子产品部件中镉、铅、铜、锌的含量。

5.6.2　多氯联苯的分析检测

多氯联苯是全球性环境污染物，它是各种氯代联苯的混合物。多氯联苯的物理化学性质与有机氯农药相似，检测采用碱解破坏有机氯农药，水蒸气蒸馏-液液萃取（必要时硫酸净化），然后用电子捕获器气相色谱法测定。

分析实验所使用的试剂为：①正己烷（或石油醚）全玻璃蒸馏器蒸馏，收集 68～70℃馏分，色谱进样应无干扰峰，如不纯，再次重蒸馏或用三氧化二铝层析纯化；②硫酸，一级纯；③氢氧化钾，一级纯；④无水硫酸钠；⑤脱脂棉；⑥有机氯农药标准液；⑦多氯联苯标准液。

分析实验所使用的仪器为：①水蒸气蒸馏-液液萃取装置；②带有电子捕获检测器的气相色谱仪；③电加热套；④调压变压器；⑤干燥管。

分析试验步骤具体步骤如下。

（1）碱解与蒸馏

待测样品在氢氧化钾溶液中加热回流，然后在正乙烷中加热蒸馏，利用蒸馏水清洗，弃去水分，用正乙烷洗涤，硫酸净化，脱水，定容。

（2）色谱条件

固定相 5%SE-30/Chtomosorb W（AW.DMCS），80～100 目；色谱柱长 2m，内径 3mm 玻璃柱；柱温为 195℃；气化温度为 250℃；检测温度为 240℃；载气为高纯氧，流速 70mL/min。

（3）定量测定

将多氯联苯标准溶液稀释成不同浓度，定量进样以确定电子捕获探测器的线性范围。试样测定时，定量进样所得峰高（应在线性范围内）与相近的浓度标准溶液的峰高比较，求出多氯联苯含量。

（4）计算

$$多氯联苯含量=\frac{N_{标}\ V_{标}\ h_{样}\ V}{V_{样}\ h_{标}\ W}$$

式中 $N_{标}$——标准溶液浓度；

$V_{标}$——标准溶液色谱进样体积；

$h_{样}$——试样萃取液峰高；

$h_{标}$——标准溶液峰高；

$V_{样}$——试样萃取液色谱进样体积；

W——试样重量。

思 考 题

1. 电子产品分析有何目的？
2. 电子产品分析有何特点？
3. 分析对象有何特点？
4. 消化法如何实现样品预处理？
5. 萃取法如何实现样品预处理？
6. 共沉淀法如何实现样品预处理？
7. 简要说明色谱法分析的工作原理
8. 说明色谱法分类的基本原则。
9. 气相色谱法适合分析哪类样品？
10. 液相色谱法适合分析哪类样品？
11. 色谱定性分析的依据是什么？
12. 简要说明色谱法定量分析的过程。
13. ICP-AES的中英文名称是什么？
14. 原子发射光谱是如何产生的？
15. 原子吸收光谱是如何产生的？
16. ICP-AES和AAS分析的区别在哪里？
17. 对于一件电子产品，如何判定其是否符合RoHS指令？请简单说明流程和相关方法。

第6章

电子产品绿色设计与制造概述

6.1 电子产品绿色设计

绿色电子产品是指在其生命周期全程中，符合特定的环境保护要求，对生态环境无害或危害极少，资源利用率最高，能量消耗最低的电子产品。一般绿色电子产品具备以下特点：

① 优良的环境友好性；

② 资源利用率最高；

③ 产品材料绿色化；

④ 生产过程绿色化；

⑤ 能源消耗很低；

⑥ 产品结构易于拆卸、回收、翻新或安全处置并长期无害。

传统产品设计一般是生命周期开环性、破坏生态环境、加速资源枯竭、难以适应循环经济和可持续发展的要求。而绿色产品是循环经济的载体，实现产品的绿色化关键是从设计开始的。绿色设计也称为生态设计、环境设计、生命周期设计。

绿色设计（creen design）的含义是，在产品及其生命周期过程设计中，在满足功能和质量、使用寿命、经济可靠的前提下，以产品的可制造性、可装配性、可测试性、可维修性、可运输性、可循环利用性和环境友好性为设计目标，从而达到缩短新产品上市时间、提高产品质量、降低成本、改进服务、加强环境保护意识，实现社会可持续发展。

电子产品绿色设计遵循以下原则。

① 产品全生命周期并行的闭环设计原则　因为产品的绿色程度体现在产品的整个生命周期的各个阶段。

② 资源最佳原则　一是选用资源时必须考虑其再生能力和跨时段配置问题，尽可能用可再生资源；二是尽可能保证所选用的资源在产品的整个生命周期中得到最大限度的利用；三是在保证产品质量的前提下，尽量简化产品结构并使产品的零部件具有最大限度的可拆卸性和可回收再利用性。

③ 能源消耗最小原则　一是尽量使用清洁能源或二次能源；二是力求产品整个生命周期循环中能耗最小。

④ 零污染原则　设计时实施“预防为主、治理为辅”的清洁生产策略，充分考虑消除污染源，从根本上防止污染。

⑤ 技术先进原则　为使设计体现绿色的特定效果，就必须采用最先进的技术，并加以创造性地应用，以获得最佳的生态经济效益。

电子产品绿色设计的主要内容包括：

① 绿色材料选择设计；

② 可回收性设计；

③ 绿色模块化设计；

④ 可拆卸性设计；

⑤ 可维修设计；

⑥ 节能设计；

⑦ 绿色包装设计。

原材料处于生命周期的源头，材料选择设计是实现全生命周期设计的前提和关键。绿色电子材料选择设计的原则有：

① 首选可再生利用的材料，尽量选用回收材料，提高资源利用率；

② 尽量选用低能耗、无毒、少污染、无腐蚀的材料；

③ 尽量选择环境兼容性好的材料及零部件，同一产品单元尽量选用较少的材料种类，以便于产品废弃后回收；

④ 为便于回收，材料上要标注出其型号、种类、等级等。

在产品设计阶段考虑回收和再利用，可以大大提高废弃电子产品的再生利用率，减少甚至消除电子产品废弃过程中直接或间接的污染性。绿色电子材料可回收性设计的主要内容包括：

① 可回收材料及其标志；

② 可回收工艺与方法；

③ 可回收性经济评价；

④ 可回收性结构设计。

在一定范围内，在对不同功能或相同功能下的不同性能、不同规格的产品进行功能分析的基础上，划分并设计出一系列功能模块，通过模块的选择和组合构成不同的产品，以满足市场的不同需求。比如一台电冰箱可分解为门体、箱体、制冷系统、电气系统四大模块。绿色模块化设计作用在于：

① 缩短产品研发与制造周期，增加产品系列，提高产品质量，快速应对市场

变化；

② 减少或消除对环境的不利影响，方便重用、升级、维修和产品废弃后的拆卸、回收处理。

良好的可拆卸性是产品维护性好、零件可回收、可再生的重要保证，只有良好的拆卸才能实现完全的材料回收和可能的零部件再利用，从而达到节约成本、减少污染、保护环境的目的。可拆卸性设计具体做法如下。

① 设计人员应该经常与用户、产品维护及资源回收部门取得联系，获取产品结构在拆卸方面存在的不足，为可拆卸性设计的发展准备有关数据资料。

② 为便于拆卸，电子产品在整机设计时，就要从结构上考虑拆卸的难易程度，提出相应的设计目标、结构方案。对模块间、部件间的连接方式等问题要进行细致的研究与设计：尽量避免采用焊接、胶接、铆接等不可拆卸的连接方式。

用可维修设计方法设计出的家电产品在发生故障后，可通过适当的维修使产品恢复功能，从而延长产品的寿命，实现节能、省料、无废少废的绿色目标。可维修设计具体的做法有：

① 模块化设计；

② 可拆卸设计；

③ 各独立模块内尽可能设计成可维修的。

设计合理的产品结构、功能、工艺或利用新技术、新理论使产品在使用过程中消耗能量最少、能量损失最少。节能设计具体的做法有：

① 根据产品耗能特点有针对性地进行节能设计；

② 考虑产品的储存和运输环节。

绿色电子产品采用从原材料到产品的加工生产对环境无污染，可以回收循环使用或者再生利用和可在大自然中自行化解的绿色包装。绿色包装设计的主要特点有：

① 在保证功能的条件下，用料最省，废弃物最少，是一种适度包装；

② 包装生产工艺过程没有或极少污染环境；

③ 包装制品不与内装物品发生直接或间接反应，同时对人体和生物无害无毒。

④ 包装废弃物应易于回收再利用，而且掩埋时能迅速降解不产生污染，焚烧时能产生新能源且不污染环境。

6.2　电子产品绿色制造

电子产品绿色制造（green manufacture）是指电子产品设计、制造、运输、使用、报废以及处理的整个产品生命的过程中综合考虑环境影响和资源利用的现代制造模式。电子产品绿色制造的目的在于使产品在生命周期中对环境的破坏和危害降到最小，并使资源综合利用率最高。电子产品绿色制造的主要内容包括：

① 提供宜人的工作环境，有利于员工的身心健康，保持好工厂环境，有利于提高工作效率和产品质量，减少安全事故的发生；

② 建设绿色供应链，重点做好绿色采购、绿色供应分承包方的选择、运输损耗控制、库存和包装材料循环再利用等。

③ 以 EPR 为基础的现代物流管理，重点是物流业务重组，合理调配并优化资金流、物质流和信息流。

④ 按设计确定的绿色工艺和设备进行加工，重点控制加工过程中的废水、废气、废渣、尘埃和固体废弃物的产生，以及质量、噪声和防止辐射。

6.3 生命周期评价

所谓生命周期评价（life cycle assessment，LCA）是一种评价某一过程、产品或事件从原料投入、加工制备、使用到废弃的整个生态循环过程中对环境造成的影响和潜在影响的方法。具体地说，LCA 是用数学物理方法结合实验分析对某一过程、产品或事件的资源、能源消耗、废物排放、环境吸收和消化能力等环境负担性进行评价，定量确定该过程、产品或事件的环境合理性及环境负荷量的大小。目的在于寻求改善环境影响和合理利用资源的途径。一个完整的产品的生命周期，就是从自然中来回到自然中去的全过程，也就是既包括制造产品所需要的原材料从自然界采集冶炼、加工制造等生产过程，也包括产品储存、销售、运输等流通过程，还包括产品的使用、消费过程直至产品报废或处理、处置等废弃回到自然的全过程，即通俗的理解为产品从“摇篮”到“坟墓”（cradle-to-grave）的整个周期。

LCA 方法现已基本为科学工作者所接受，成为全世界通行的材料环境影响评价方法，并已在 ISO14000 国际环境认证标准中规范化，是标准系列之一，如图 6-1 所示。

按照 ISO140000 环境标准的规定，LCA 技术框架一般包括 4 个部分，即目的与范围的确定、清单分析、影响评价和结果解释。这一结构也叫 SETAC 三角形，如图 6-2 所示，即由 3 个顶点和中心（定义目标和范围）构成。SETAC 三角形的 3 个顶点叫 3I，即编目分析（inventory analysis）、损害分析（impact assessment）、改进评价（improvement assessment）。

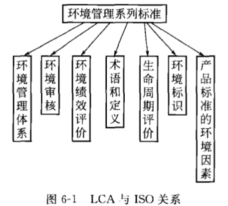


图 6-1 LCA 与 ISO 关系

(1) 目标和范围确定

对某一过程、产品或事件，在开始应用 LCA 评价其环境影响之前，必须确定其评价

目标和评价的定义（goal and scope definition），以界定该过程、产品或事件对环境影响的大小，这是 LCA 方法应用的起点。

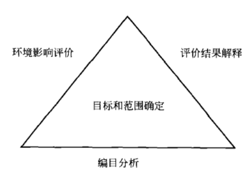


图 6-2　LCA 技术内容

首先要确定评价的目标，需要定义的 LCA 评价目标主要包括界定评价对象，实施 LCA 评价的原因，以及评价结果的输出方式。

评价范围也是评价的具体过程，有时也将这个过程分为若干子过程，且范围的规定往往呈动态变化，是一个需要经反复修改的过程。LCA 评价范围包括：规定评价边界、选择或优化评价的模型、明确数据的要求、规定审核方式、审核报告的格式与类型等。也可以说范围是评价目标的具体实施，必须与目标相一致。

（2）编目分析

编目分析的定义是对系统边界内的所有过程中资源的能耗及“三废”排放量对环境负载的影响进行量化的合理分析。根据评价目标和范围的规定，针对评价对象收集定量和定性的输入和输出数据，并对这些数据进行分类、整理、计算，即：对产品整个寿命周期产生的环境负荷给出定量的分析结果。其核心是建立以产品功能单位表达的产品系统（评价对象）的输入和输出。根据物质平衡及能量平衡进行正确的调查。编目分析的数据获得来源包括正式出版的文献或有关论文、各类统计年鉴和报表、有关环境数据手册、国家统计局统计结果以及各行业的有关环境统计分析资料等。

20 世纪 80 年代之前的 LCA 评价，实际上绝大多数进行的就是编目分析过程。在材料众多的环境负荷项目中，研究者极为看重的环境因子就是资源、能源、排放物。需要收集的输入数据包括资源和能源消耗状况，输出数据则主要考虑具体的系统或过程对环境造成的各种影响，编目分析在 LCA 技术框架中占有重要的地位，后面的环境影响评价过程就是建立在编目分析的数据基础上的。另外，LCA 用户也可以直接从编目分析中得到评价结论，并做出解释。

（3）影响评估

影响评估是对编目分析阶段所识别的环境影响压力进行定量或定性的确定、表征和评价，即确定产品系统的物质和能量交换对其外部环境的影响的过程。其步骤分为：分类、表征、归一化、评价，具体示例如图 6-3 所示。

分类是将编目条目与环境损害种类相联系并分组排列的过程，它是一个定性的、基于自然科学知识的过程。在 LCA 中将环境损害分为三类，即资源消耗、人体健康和生态环境影响。然后，又细分为许多具体的环境损害种类，如全球变暖、酸雨、臭氧层减少、沙漠化、富营养化等。一种编目条目可能与一种或多种具体的环境损害有关。

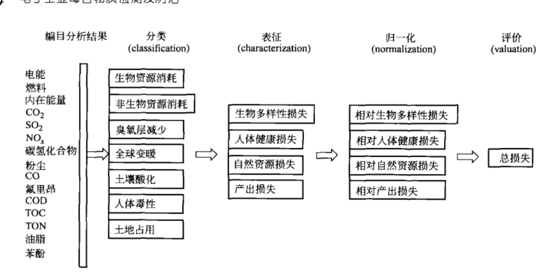


图 6-3 环境影响评价示意图

(4) 评估结果分析

在清单分析和影响评价基础上，系统地评估产品、工艺过程或活动的整个生命周期内削减能源、原材料的使用和减少废物排放的机会及可能采取的措施。

结合 LCA 的设计与制造是文化系统、自然系统、技术系统的协调和有机统一。用生态学思想评价经济行为、分析经济过程，将与生态环境并不相容的生产过程转化为与工业生态学思想一致，且与可持续发展目标相一致的系统过程。其包含的技术手段很多，影响因素也很多。

6.4 电子产品绿色制造实例

6.4.1 发展趋势

政府对于绿色制造可起到引导的作用。如表 6-1 所示，政府行为包含的各个内

表 6-1 绿色制造技术中的政府行为

具 体 行 为	日本	美国	欧洲
回收立法	**		****
禁埋垃圾	**	*	***
禁用材料	*	*	**
生命周期评估(LCA)工具和数据库	***	**	****
循环下部构造	**	*	***
经济激励	**	*	***
通过媒体制定的规章	*	**	*
与企业共同努力	**	*	****
财政和立法倾向	*	****	*

注：* 越多，表示相应的得分越高。

容中，日本和欧洲的政府显示出比美国政府更大的实施力度。所以，日本和欧洲对这种问题的处理显得更实际一些。而美国针对财政和立法倾向所采取的一系列调整策略，对问题的解决起了一些反作用的效果。

政府绿色制造技术中的行为主要有：回收立法、禁埋垃圾、禁用材料、LCA 工具和数据库、循环下部构造、经济激励、通过媒体制订规章制度、与企业共同努力、财政和立法倾向。

工业界也对绿色制造技术日益关注。表 6-2 表示了绿色制造技术中的工业行为。具体有：国际标准 ISO 14000 认证、节约用水、节约能源、减少向水和空气中 CO_2 的排放。减少固体废料、后工业的循环利用、供应链，从商业策略上鼓励绿色制造技术。美国的工业注重的是较少能源（尤其是水）的消耗以及控制污染等；而日本的公司更注重能源，减少二氧化碳的扩散，降低固体废物，把环境问题和商业策略结合起来；欧盟则看重产品的终身问题。

研究机构对绿色制造技术可起到重要的推动作用。表 6-3 表示了绿色制造技术

表 6-2　绿色制造技术中的工业行为

具　体　行　为	日本	美国	欧洲
ISO 14000 认证	****	*	***
节约用水	**	***	*
节约能源/二氧化碳排放	****	**	**
减少向水和空气的排放	*	***	**
减少固体废物/后工业的循环利用	****	**	***
最终消费者的循环利用	**	*	****
新材料和新能源的开发	***	*	**
可替换材料的开发和利用	**	*	***
供应链	**	*	**
从商业策略上鼓励无公害制造技术(EBM)	****	**	***
生命周期行为	**	**	**

注：* 越多，表示相应的得分越高。

表 6-3　绿色制造技术中的研究发展行为

具　体　行　为	日本	美国	欧洲
基础研究(成果出现时间长于 5 年)			
聚合物	**	***	**
电子	**	****	*
金属	***	*	**
汽车/运输	**	*	***
系统	**	*	***
应用研究(成果出现时间少于 5 年)			
聚合物	*	***	**
电子	***	**	**
金属	***	*	**
汽车/运输	***	*	***
系统	**	*	***

注：* 越多，表示相应的得分越高。

中的研究发展行为。具体有：包括与之相关的基础研究和应用研究，如聚合物、电子、金属、汽车/运输系统等。美国的研究发展注重材料和工艺技术；日本在应用和制造系统等方面做了很多努力；而欧洲的研究主要倾向于系统工程，特别是在环境及生命周期行为等方面。

要推广绿色制造技术，还需要加强相关的教育工作。表 6-4 表示了绿色制造技术中的教育行为。在欧洲国家里，高等教育已经包含了绿色制造技术的相关内容，并且教育的程度远远高于美国和日本；美国重点在初等教育中强调了环境问题。总之，在无公害电子制造技术的教育方面，美国和日本都与欧洲有一定的差距。

表 6-4 绿色制造技术中的教育行为

具体行为	日本	美国	欧洲
课程	**	**	***
计划	*	*	**
集中的学位教育			*
企业赞助	*	**	***
政府出资	*	*	**

注：* 越多，表示相应的得分越高。

6.4.2 集成电路中的绿色制造技术

集成电路在晶片上制成，一般需要超净室，工厂非常干净，但是，集成电路工厂消耗太多的水、能源和自然气体，并且产生相当多的固体垃圾，反过来影响环境。

例如：①在尺寸减小到 0.13μm 时，淀积超薄层和腐蚀图形会导致能源高度密集与含氟化合物扩散；②晶片表面超净化，需要大量的水；③化学机械抛光，需要大量水，产生固体垃圾。

因此制造产家应该与生产仪器和材料的公司合作，创造出新的材料和工艺来减少能源和水的消耗，并控制固态垃圾和含氟化合物。

6.4.3 无铅焊料

由于传统焊料合金中的铅对人体和环境存在巨大的危害，因此在推进无铅焊料的使用，对无铅焊料的要求有：

① 无毒；

② 可利用和价格上可接受；

③ 窄的塑性范围；

④ 可接受的润湿性；

⑤ 材料可制造性；

⑥ 工艺温度可接受性；

⑦ 能够形成可靠连接。

目前国际上知名电子产品生产公司都在使用无铅焊料，以下是一些公司使用无

铅焊料的情况：

① Nortel 公司，Sn99.3/Cu0.7（N_2）波峰和回流焊；
② Motorola 公司，Sn95.5/Ag3.8/Cu0.7 和 Sn96.5/Ag3.5；
③ 德州仪器，SnAgCuSb；
④ Delco 公司，SnAgCu；
⑤ 诺基亚公司，Sn95.5/Ag3.8/Cu0.7；
⑥ 爱立信公司，Sn95.5/Ag3.8/Cu0.7；
⑦ NEC 公司，Sn94.25/Ag2/Bi3/Cu0.75，Sn97.25/Ag2/Cu0.75，SnZnBi；
⑧ 松下公司，Sn90.5/Ag3.5/Bi6；
⑨ 富士公司，Sn42.9/Ag0.1/Bi57；
⑩ 索尼公司，Sn93.4/Ag2/Bi4/Cu0.5/Ge0.1。

表 6-5 所示是美国国家制造科学中心（NCMS）为无铅焊料项目勾画的基本相应标准，在装配过程中 240℃被认为是可接受的最高温度，一般焊接温度至少比液化温度高 15℃，因此最高可接受的液化温度为 225℃。另一方面，需要有一窄段粘胶范围，主要是为了防止在波峰焊时破裂，也为了得到比较好的湿度。吸湿性和覆盖面积反映出焊料吸湿的能力。衡量焊料连接可靠性方面包括热机械疲劳、热扩散系数、蔓延性和伸长等方面。伸长性也是对延展性的体现，对于焊料的可制造性非常重要。

表 6-5　选择合金的标准

性　能	能接受的等级	标　　注
毒性	要远远低于铅	
供应	要足够 80%以上转化应用	
费用	以体材料提供时，要低于 10 美元	
固化温度	高于其所工作温度	消费类电子和通信产品：−55～100℃ 军工电子：−55～125℃ 航空和自动化电子：−55～180℃
液化温度	<225℃	防止元件热损伤
浆状范围	<30℃	防止波峰焊时裂开
吸湿性能	要与共熔 Sn/Pb 相比拟	
覆盖面积	>85%	在铜上点蘸实验
热机械疲劳	>75%	相对于 Sn/Pb
热扩展系数	$<29\times10^{-6}$℃$^{-1}$	防止焊料连接处局部应力
蔓延	>500psi	在室温下 10000min 导致失效
延展性	≫10%	在室温、单轴应变下

注：1psi=6894.76Pa。

无铅焊料对环境和人体的影响是无铅焊料可用性的一个非常重要的方面，相对于锡铅合金的传统焊料，无铅焊料的毒性参数表示在表 6-6 中，常见的无铅合金还是或多或少地对环境造成影响，因此在使用无铅焊料时需要对整体物质的影响进行评价；另外，无铅焊料的环境毒性和可回收性需要在使用中进一步研究。

表 6-6 无铅焊料对环境影响

焊料	TPI /%	毒性	生态毒性	金属产品 /%	制造工艺	循环	处理
SnPb(SnPb37)	100	Pb 高毒性，可能造成胎儿畸形	Pb 可积累，对许多生物体都有强毒性	100	优化的工艺流程	在第二次铜熔炼时进行焊料的修补	在铅沥出液中沥出 40mg/kg
SnAg(SnAg3.5)	29	Ag：银中毒	Ag 对微生物有毒，但生物利用度较低	7	需要高能量	在贵金属精炼时 Sn 含量超过 10%	在沥出液中 Ag 小于 0.1 mg/kg
SnAgCu(SnAg4Cu0.5)	32	Ag：银中毒	Ag 对微生物有毒，但生物利用度较低	8	需要高能量	在 PMR 中有超过 50% 的铜，在铜熔炼中只有 1% 的银	过滤铜
SnCu(SnCu0.7)	14	Cu 对哺乳动物毒性低	Cu 对水中生物有毒，但含量较低	2	需要高能量	在铜熔炼中有超过 10% 的 Sn	过滤铜
SnBi(SnBi58)	6	Bi：比 Pb 的毒性低	比 Pb 的生物利用度低	62	对工艺还没有评估	在铜熔炼中不包含 Bi	在沥出液中沥出 3.9mg/kg 的 Bi
SnAgBi(SnAg3.5Bi4.8)	29	Ag：银中毒	Ag 的生物利用率低，Bi 含量低	12	所需能量比 SnAg 低	在铜熔炼中不包含 Bi	进行 Bi 沥出
SnZn(SnZn9)	14	Zn 毒性较低，迄今没有致命性报道	Zn 对一些植物和水中生物有毒	1	扩张性焊剂和清洁剂	在 PMR 和铜熔炼中只有不到 1% 的 Zn	Zn 沥出

在倒装焊技术（FCT）中，铝-镍钒-铜凸点是另外一种普遍使用的凸点金属，如图 6-4 所示，这种方案原本是为晶片级分布倒装芯片的封装而提出来的，现在应用到了通常的芯片倒装封装中。晶片级再分布倒装芯片封装的工艺过程是这样的：①在晶片上淀积第一层绝缘层——双苯环丁烯（BCB)；②开窗口露出衬底区用于键合的底盘；③在晶片上溅射铝、镍钒和铜作为凸点下的金属层；④在金属层上刻出图形，形成相应的轨迹和键合底盘。铝-镍钒-铜凸点已经被证明是可靠的，适用于使用无铅焊料。

图 6-5 表示了微球封装中形成凸点下金属化层和无铅焊料凸点的整体工艺过程，衬底由无电镀 Ni-Au 工艺形成，其中 Ni 层 5μm，Au 层 0.05μm。焊剂加在衬底上，微焊料球就转移到衬底上，将微焊料球在氮气氛炉子中回流，最后清洁焊剂剩余物。

如图 6-6 所示是直径为 60μm 的 96.5Sn-3.5Ag 微焊球的 SEM 照片，它们是由体材料 Sn-Ag 合金加工而成的，将材料切割成许多小单元，对这些小单元进行加热使其熔化，加热过程中所加的温度要远远高于材料的熔点。由于焊料金属液态时表面张力的作用，焊球将更加趋于圆球化。

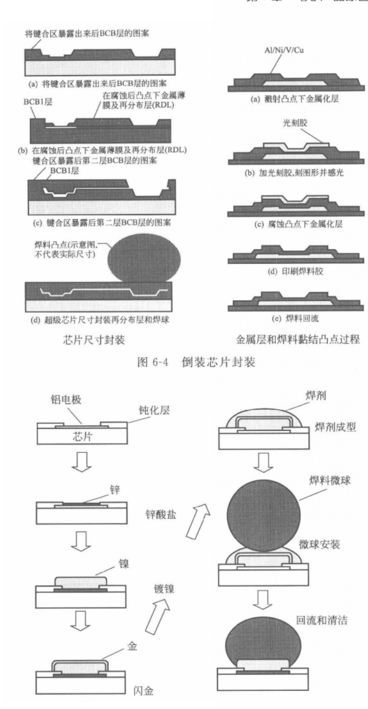


图 6-4　倒装芯片封装

图 6-5　焊料凸点中微球安装的工艺过程

图 6-7 示出了微焊球的安装流程，图中重点阐明了如何控制微球方面。首先通过振动盛有微焊球的容器，将带有控制盘的键合头向下移动，使之靠近盛有微焊球的容器，随后微球由于键合头的吸力而停留在了控制盘上的吸气孔上。

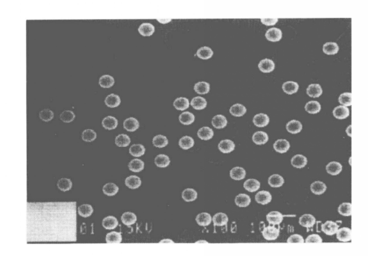


图 6-6 微焊球的 SEM 照片

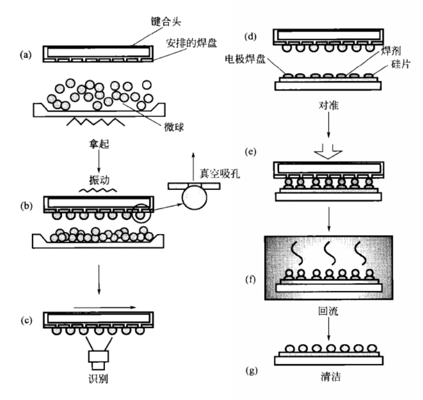
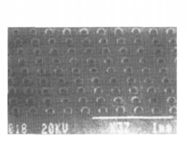


图 6-7 微焊球的安装流程

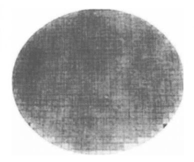
应当指出，由于微球的直径非常小，多余的微球将驻留在控制盘上除去吸气孔的其他位置上。另外，由于微球的重量非常轻，所以在正常被吸附的微球及吸气孔之间，吸气孔将会有漏气的地方，则在吸气孔的周围将会有不止一个微球被吸附。还有，微球表面的沾污及湿气也会导致多余的微球被吸附在控制盘上。为了除去这

些多余微球，保证一个吸气孔处仅仅有一个微球，则需要在控制盘上的键合头加上超声波振动。

图 6-8 示出了一个 8in（1in≈2.54cm）的芯片，包含 619 个芯片单元，每个芯片有 625 个焊角（25×25），焊点之间相互间隔 250μm，采用微球安装方法，形成了焊料凸点。整个晶片凸点的产生率为 99.995%，循环时间为 5min。



(a) 100μm焊料凸点



(b) 8in硅片

图 6-8　8in 芯片

6.4.4　不含卤素的阻燃剂

常规塑料封装材料为环氧树脂、苯酚树脂型硬化剂、球形硅石，三苯剂膦作为催化剂，其他如偶合剂、石蜡、炭黑等。日本 Sumitomo 公司研制的新型无卤素的阻燃剂，使用阻燃成分取代原来使用的球形硅石，混合物在室温下预先混合，然后熔化，使之混合成团，冷却、粉碎。无机阻燃剂见表 6-7。

表 6-7　无机阻燃剂

阻燃剂	作用机制(假设)	必须的含量/%	缺　陷
无机磷	氧陷阱	1	无
氢氧化铝	水放电	>15	燃阻下降，烧制性降低
氢氧化镁	水放电，建立起烧焦层	10	烧制性降低
钼化合物	水放电，建立起烧焦层	10	烧制性降低，吸水性增强
硼化合物	水放电	7	烧制性降低，吸水性增强

钼化物和硼化物分别使用时，尤其数量较小时，阻燃效果并不好，可是联合使用时，阻燃效果非常好。钼的阻燃机理是氢吸附和焦炭形成共同作用的；硼化物的阻燃机理是脱水和热吸收共同作用的结果。

目前，绿色环保阻燃剂发展方向是：

① 发展非卤化高性能无机阻燃剂；

② 寻求锑代用品和减少发烟量；

③ 稳定化、多功能及低毒是磷系阻燃剂的发展方向；

④ 高分子型溴系阻燃剂是今后更新换代的较好品种；

⑤ 红磷是一种有效阻燃剂；

⑥ 膨胀型阻燃体系是新发展的一种无卤阻燃体系。

6.4.5 导电胶

Sn/Pb 焊料作为电子封装行业所使用的一种基本连接材料已沿用多年，如在芯片连接、将 IC（integrated circuit）组装成 PCB（printed circuit board）等方面都有应用。但是，由于 Sn/Pb 焊料中 Pb 属于重金属元素，具有很大的毒性，焊料的焊接温度过高，容易损坏器件和基板；焊料中存在“架桥”现象，不能用于高密度集成电路等方面的缺陷限制了它的应用。导电胶中由于使用的是金属粉末导电，这样就可以使连接的线分辨率有很大的提高，可以满足高容量的要求，而基体是高分子材料，可以用在柔性基板上，更适应电子产品小型化、轻型化的要求，同时导电胶涂膜具有工艺简单、固化温度低的优点，使导电胶作为 Sn/Pb 的替代品已在 SMT、SMD、PCB 中得到广泛的应用。

导电胶有两类，即各向同性导电胶和各向异性导电胶。图 6-9 表示了这两种导电胶的连接情况。各向同性导电胶单一方向导电，使用相对低容量的导电填充材料，这时晶粒间的接触不充分，在指定方向的粘胶，不论是以薄膜形式还是以粘胶形式，都在待连接表面之间穿插，对这种堆叠结构施加热和压力时，将导致在两个元件上所施加导电表面之间的导电颗粒被捕获，一旦产生电子连续性，通过化学反应或冷却来对电绝缘物进行硬化，从而将两个元件粘在一起，并维持元件表面和导电颗粒之间的接触压力。各向同性导电胶也称聚合物焊料，是聚合物树脂和导电填料的混合体。各向同性导电胶的特点是在所有的方向都具有导电性，相对来说，导电填料的含量较多。

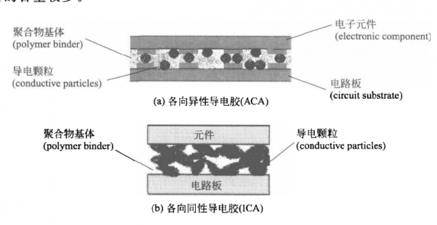


图 6-9 两类导电胶连接情况示意图

图 6-10 表示了利用各向异性导电胶实现芯片在玻璃平板（chip on glass，COG）上的封装的过程。COG 连接是液晶显示器最常用的连接技术之一。随着电子工业的迅猛发展，电子产品市场对液晶显示屏（LCD）的薄形化、微型化和轻质量提出了更高的要求。因此，COG 技术成为目前 LCD 中最流行、最有效的互连技

术之一。在一块采用COG技术的LCD中，IC器件被直接贴装在作为LCD组成部分的同一玻璃基片上，从而满足驱动LCD的需要。COG技术能否成功实现的关键在于使用各向异性导电胶膜（ACF）。

ACF是在聚合物基体（如环氧基的胶）中掺一定量（一般为3%～15%，体积分数）的导电粒子而形成的薄膜。导电粒子一般为在表面镀有Ni/Au涂层的球形树脂微颗粒（一般情况下，外面还会有一层绝缘薄膜）。在粘接前的各向异性导电胶中，其导电粒子一般呈近似均匀分布，互不接触，加之有一层绝缘膜，所以ACF膜本身是不导电的。未使用的各向异性导电膜一般都有上下两层保护膜，在粘接过程中先后将其保护膜揭掉。通常情况下，ACF的粘接过程包括预粘接和粘接两道工艺。当对ACF膜加压、加热后，它会软化（呈胶体状态），导电粒子可以流动并均匀分布，使得每条线路都有一定数量的导电粒子，保证稳定的电阻值，它主要由粘接温度和固化时间来确定。在粘接压力的作用下，导电粒子绝缘膜破裂，圆片上的凸点和与之对应的玻璃基板上的ITO电路之间夹着多个受压变形的导电粒子，由这些变形的导电粒子实现上、下凸点之间的电互连，其他区域的粒子互不接触，并且密度分布很小，不足以在横向形成导电通路。因此，实现了各向异性互连。圆片与基板整体被ACF的高分子聚合物（树脂）固化，实现了电子封装的机械支撑和散热。

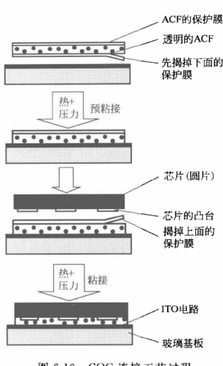


图6-10 COG连接工艺过程

作为绿色环保封装材料，导电胶发展的方向如下。

① 开发新体系　寻找新的树脂和固化剂及其配方，制备多功能、高性能的导电胶。环氧树脂导电胶的粘接强度相对Pb/Sn体系偏低，银系导电胶有银迁移和腐蚀作用，铜和镍易氧化，导电率较低且固化时间相对较长。因此，聚合物的共混（导电胶和导电聚合物的共混，改善其综合性能）和改性及由此制备的新型导电聚合物是近几年的研究重点。

② 开发新型的导电颗粒　制备以纳米颗粒为主导的导电填料、覆镀合金或低熔点共熔合金作为导电填料，并且对导电粒子的表面进行活性处理是制备导电胶黏剂的重要条件。

③ 实现新的固化方式　室温固化耐高温连接材料是未来的发展趋势。目前热固化导电胶体系仍占主导，其固化剂及偶合剂多用胺类等，存在污染环境的问题，因此利用光固化体系（UV固化）、电子束固化已经在涂料、油墨、光刻胶、医用

胶中得到广泛应用。并且利用UV固化、电子束固化得到金属焊料的连接强度，将极大地推动导电胶的大规模应用。另外目前研究中的微波固化，也取得了阶段性的成果；同时双重固化体系（UV固化＋热固化）的开发也是未来的发展方向。

6.4.6 印制线路板的绿色制造示例

采用新的印制线路板（PCB）制造工艺，不让任何溶剂排放到外界中，这一措施可以防止有毒物质蒸发。日本的松下电气公司采用了这一工艺，而且已经应用到它们的生产线上，图6-11表示了PCB制造工艺过程的对比。在传统PCB生产工艺中，溶剂只充当稀释剂，生产过程中排放到环境中。而在绿色工艺中，溶剂既是稀释液，又是硬度增强剂，溶剂全部进入树脂结构，避免了向大气排放。而且不需要为了溶剂蒸发而加热，从而节省了能量。由于这一工艺是连续的，不需要加热或冷却等步骤。因此，在考虑溶剂扩散和热能量效率等方面时，此工艺大大降低了对环境的影响。

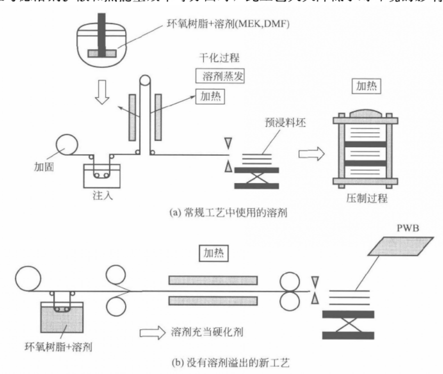


图6-11 PCB制造工艺过程的对比

在生产PCB板时，另外一种能够防止有毒溶剂蒸发的方法是不增加溶剂，采用直接熔化的工艺，图6-12表示了这一工艺过程。需要指出的是，用作PCB板的绝大多数环氧树脂在室温下是固态的。形成环氧物质的熔化温度为80～150℃，因此通过热处理，环氧树脂能够熔化，达到一定黏性，以便注入。在这个工艺中，液态的环氧树脂直接注入玻璃衣等物质中。这一工艺可以避免使用有毒溶剂，一些公司已经在生产线上使用了这种工艺。另外，美国的生产商开发出PCB板制作的可

回收并且不含溶剂的环氧树脂系统。这个新型的树脂是木质素基环氧结构，能够用水直接稀释。木质素是木头的一种成分，在纸浆厂能够大量生产，与生产纸的工艺相兼容。木质素经常作为一种残余废弃材料处理。因此，除了环保考虑之外，用木质素制成的 PCB 板还有其他优点，如降低成本、有效利用自然资源。

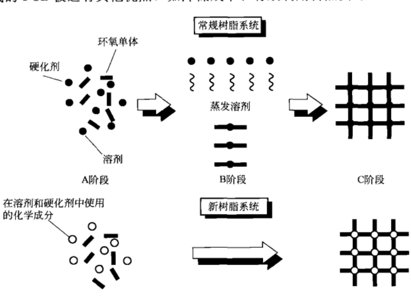


图 6-12　新旧 PCB 板制造环氧反应对比

在 PCB 板的生产中，预浸渍料坯的制造对环境的影响最大，这是由于树脂（主要是环氧树脂）在低沸点溶剂中，如丁酮或丙酮中，首先被溶解，而使用丁酮或丙酮可以控制黏性，保证树脂能够被有效湿化，以便能够在玻璃体上树脂的涂覆一致性好。然后，玻璃体浸泡在装有溶解树脂的罐子里，传到处理塔中，塔中有多个烘炉和热空气喷射机，可以加热涂覆有机树脂的玻璃体，以一种连续操作的方式，将溶剂移去，部分处理好树脂。溶剂被移走后，排放到外界或燃烧掉，一个中等规模厂的排放量大约为每小时 300kg 二氧化碳。这除了对环境可能造成直接的污染等影响外，还有可能造成在加工厂的爆炸或火灾，对工厂里直接接触溶剂的操作人员也存在影响，为此，需要增加新的设备、装置，这样就增加了成本，另外，对于能使用的溶剂的种类也做出了限制。

6.4.7　可重复使用的密封剂

在过去的 30 多年里，环氧热定型聚合物已经成为电子封装的主要材料，可靠性很高，成本很低。在处理之前，它们的相关工艺很容易进行，这主要是因为在不外加溶剂的情况下，它们的黏度非常低的缘故。然而，在处理后，这些材料变得高度互连，不能溶解，也不能被熔化，可以作为高性能的密封剂使用。但是这样一来，部分好的装配件构件、芯片或元器件就不能回收利用。针对这一问题，发展了

一个新的热定型环氧成分，其性能类似于典型的密封剂，但可以让器件再利用或回收等。这个新型的环氧成分是将化学可分裂的连接加入聚合物结构中，如图 6-13 所示，使这种材料能够完全溶解在特殊设计的、水基的、中等酸性的系统中。这种材料可满足通常环氧所有特殊的要求，包括处理速度、温度和湿度稳定性、离子纯度和在实际应用条件下的老化实验等。这种材料非常容易合成，作为一种商业资源很容易规模化生产。

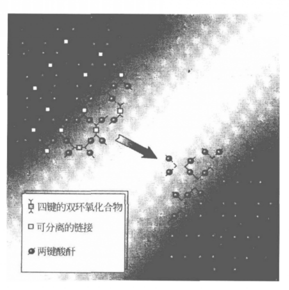


图 6-13　能够溶解在水中的新配方密封剂的内部结构示意图

6.4.8 电镀铜连线

由 FCPT 在 1994 年发明的连线内连技术（WIT），为集成电路设计者提供了其他芯片级连接方法所不具备的新机遇。在这部分，将简要介绍 WIT。如图 6-14

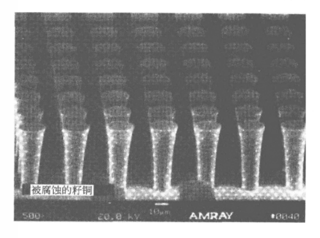


图 6-14　内连连线图

所示，从结构上来看，WIT 由直径 10μm、长度 50μm 的金属（铜）线组成；铜线的自由端可以用无铅焊料或导电胶与直径为 25μm 的铜焊盘相连。焊盘之间距离可小至 50μm。铜导线既可在硅片表面也可在衬底上生长。由于铜线连接具有非常高的柔性，用它构成的连接在热循环测试时具有非常高的可靠性。

WIT 是在硅片上或在衬底上电镀铜而实现的。首先在厚光刻胶上做出深宽比很高的孔，接着进行完美的电镀工艺。所得到的铜导线与合金处理的纯铜的特性几乎一致。为了达到对 WIT 黏附的芯片进行多次可更换的目的。在铜导线上覆盖一薄层镍。镍层作为无铅焊料和铜材料之间的扩散势垒层。允许多次焊料黏附和更换，而不会降低焊料连接的可靠性。如图 6-14 所示为在焊盘上所生长铜导线的扫描电镜（SEM）照片，焊盘之间的间距为 30μm。可以看出，这些铜导线高度为 47μm，底座附近的直径为 10μm，自由端的直径为 20μm。为了保证适当的装配和高产量，WIT 必须具备非常好的高度一致性，例如，一个 45μm 高的 WIT，在 $20mm^2$ 面积范围内，其高度的误差应该控制在±2.5%之内；而在一个 6in（1in≈2.54cm）硅片上，WIT 的高度一致性应控制在±5%之内。

思 考 题

1. 绿色电子产品的含义是什么？
2. 电子产品绿色设计应遵循哪些原则？
3. 电子产品绿色设计包括哪些主要内容？
4. 如何理解电子产品生命周期的含义？
5. 何谓 LCA？

参考文献

[1] [美] 刘汉诚 (John H. Lau), [美] 汪正平 (C. P. Wong), [美] 李宁成 (Ning cheng Lee), 李世玮 (S. W. Ricky Lee) 著. 姜岩峰, 张常年译. 电子制造技术——利用无铅、无卤素和导电胶材料. 北京: 化学工业出版社, 2005.

[2] 王卫平, 陈粟宋主编. 电子产品制造工艺. 北京: 高等教育出版社, 2005.

[3] 方惠群, 于俊生, 史坚编著. 仪器分析. 北京: 科学出版社, 2002.

[4] 毛跟年, 许牡丹, 黄建文编著. 环境中有毒有害物质与分析检测. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[5] 张怀武, 何为主编. 现代印制电路原理与工艺. 北京: 机械工业出版社, 2006.

[6] 陈力俊主编. 微电子材料与制程. 上海: 复旦大学出版社, 2005.

[7] 周全法, 尚通明主编. 废电子元器件与材料的回收利用. 北京: 化学工业出版社, 2004.

[8] 李仲谨, 李晓钡, 牛育华等编. 电子化学品, 北京: 化学工业出版社, 2006.

[9] 翁端. 环境材料学. 北京, 清华大学出版社, 2001.

[10] 《电子工业污染物排放标准 电子专用材料》编制组.《电子工业污染物排放标准 电子专用材料》编制说明.

[11] 《电子工业污染物排放标准 电子元件及印制电路板》编制组.《电子工业污染物排放标准 电子元件及印制电路板》编制说明.

[12] 《电子工业污染物排放标准 半导体器件》编制组.《电子工业污染物排放标准 半导体器件》编制说明.

[13] 《电子工业污染物排放标准 电真空和光电子及平板显示器》编制组.《电子工业污染物排放标准 电真空和光电子及平板显示器》编制说明.

[14] 《电子工业污染物排放标准 电子终端产品》编制组.《电子工业污染物排放标准 电子终端产品》编制说明.